

Schaltverhalten ferroelektrisch-ferroelastischer Materialien

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
genehmigte Dissertation von Dipl. Phys. Margarete Mie Marsilius aus Flörsheim am Main
Mai 2011 — Darmstadt — D 17



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Institut für Materialwissenschaften
Nichtmetallisch-Anorganische
Werkstoffe

Schaltverhalten ferroelektrisch-ferroelastischer Materialien

Genehmigte Dissertation von Dipl. Phys. Margarete Mie Marsilius aus Flörsheim am Main

1. Gutachten: PD Dr. Torsten Granzow
2. Gutachten: Prof. Dr. Wolfgang Donner

Tag der Einreichung: 21.04.2011

Tag der Prüfung: 01.06.2011

Darmstadt — D 17

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Grundlagen	7
2.1	Ferroelektrisch-ferroelastisches Verhalten	7
2.1.1	Grundlagen der Mechanik und der Elektrostatik	7
2.1.2	Grundlegende Begriffsdefinitionen	8
2.1.3	Die Domänenstruktur	11
2.1.4	Der ferroelektrische Phasenübergang und die ferroelektrische Hysterese . .	12
2.1.5	Die ferroelastische Hysterese	15
2.2	Eigenschaften ferroelektrisch-ferroelastischer Materialien	17
2.2.1	Bariumtitanat und Blei-Zirkonat-Titanat	17
2.2.2	Alterungseffekte und deren Ursachen	18
2.2.3	Dotierung von PZT	19
2.3	Domänenkonfigurationsänderungen	21
2.3.1	Drei Bereiche der Domänenkonfigurationsänderungen	21
2.3.2	180°-Prozesse	25
2.3.3	Die Dynamik der Domänenkonfigurationsänderungen	26
2.4	Modelle zur Beschreibung des ferroelektrisch-ferroelastischen Materialverhaltens	31
2.4.1	Phänomenologische Modelle	31
2.4.2	Mikromechanische Modelle	32
2.4.3	Zustandsfeld-Modelle	33
3	Experimentelle Methoden	35
3.1	Verwendete Proben	35
3.1.1	Materialien	35
3.1.2	Probengeometrie und -präparation	38
3.2	Elektrische Charakterisierung	39
3.2.1	Ferroelektrische Hysteresen	39
3.2.2	Ferroelektrische Hysteresen unter uniaxialer und radialer Druckspannung	41
3.2.3	Kleinsignalparameter	43
3.3	Mechanische Charakterisierung	44
3.3.1	Ferroelastische Hysteresen	44
3.3.2	Ferroelastische Hysterese unter elektrischem Feld	47
3.3.3	Kleinsignalparameter	47
3.4	Strukturbestimmung	48
3.4.1	Röntgenbeugung an der Oberfläche	48
3.4.2	Röntgenbeugung unter elektrischer Belastung	49
3.4.3	Neutronenbeugung	50

3.4.4	Neutronenbeugung unter elektrischer und mechanischer Belastung	50
3.4.5	Datenanalyse	51
4	Ergebnisse	53
4.1	Einfluss der Amplitude	53
4.1.1	Ferroelektrische Hysteresen	53
4.1.2	Ferroelastische Hysterese	56
4.2	Einfluss der Frequenz	58
4.2.1	Ferroelektrische Hysteresen	58
4.2.2	Ferroelastische Hysterese	59
4.3	Strukturbestimmung	61
4.3.1	Domänenkonfiguration	61
4.3.2	Gitterdehnung	68
4.4	Einfluss der Temperatur	69
4.4.1	Ferroelektrische Hysteresen	70
4.4.2	Ferroelastische Hysterese	74
4.5	Einfluss konstanter Lasten	77
4.5.1	Ferroelektrische Hysterese unter uniaxialer Druckspannung	77
4.5.2	Ferroelektrische Hysterese nach mechanischer Belastung	81
4.5.3	Ferroelastische Hysterese unter elektrischem Feld	82
4.5.4	Ferroelastische Hysterese nach elektrischer Belastung	83
4.5.5	PMN-PT unter uniaxialer und radialer Druckspannung	85
4.5.6	PNZST unter uniaxialer und radialer Druckspannung	87
5	Makroskopisches, mikromechanisches Zustandsfeld-Modell	89
6	Diskussion	93
6.1	Ferroelektrisch-ferroelastisches Materialverhalten	93
6.1.1	Der intrinsische und extrinsische Beitrag	93
6.1.2	Ferroelektrisches und ferroelastisches Schaltverhalten im Vergleich	97
6.1.3	Rückschaltprozesse	102
6.1.4	Die Dynamik der Domänenkonfigurationsänderungen	108
6.2	Der Einfluss der Temperatur	111
6.2.1	Ferroelektrische Polarisationshysterese	111
6.2.2	Ferroelektrische Dehnungshysterese	112
6.2.3	Ferroelastische Hysterese	113
6.3	Der Einfluss einer konstanten Druckspannung	115
6.3.1	PIC 151	115
6.3.2	PMN-PT	117
6.3.3	PNZST	120
7	Abschließende Diskussion und Ausblick	123

Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein möglichst umfassendes Verständnis der Schaltprozesse zu erlangen, die in ferroelektrisch-ferroelastischen Materialien unter elektrischer und mechanischer Belastung ablaufen und solcher Prozesse, die sich auf dieses Schalten auswirken.

Dazu werden zunächst Grundlagen zur theoretischen Beschreibung des Schaltverhaltens, das sich auf eine Änderung der Domänenkonfiguration zurückführen lässt, erarbeitet. Ein vergleichsweise einfaches Konzept zur Beschreibung der ferroelektrischen Hysterese beruht auf der Landau-Theorie. Ferroelektrisch-ferroelastisches Schalten beschränkt sich jedoch nicht nur auf die Großsignalhysteresen. Vielmehr kann man die elektrische oder mechanische Anregung und die von ihr hervorgerufenen Domänenkonfigurationsänderungen in drei Bereiche unterscheiden: den Kleinsignalbereich, den Rayleigh-Bereich und den Großsignalbereich. In der Literatur existieren nun verschiedene Ansätze das komplexe Materialverhalten phänomenologisch, mikromechanisch oder mit Hilfe von Zustandsfeldern zu modellieren. Außerdem wird das analytische Kolmogorov-Avrami-Modell vorgestellt, das zur Beschreibung der Systemdynamik herangezogen werden kann.

Bei den untersuchten Materialien handelt es sich um PMN-PT-Einkristalle, eine über ein konventionelles Mischoxidverfahren hergestellte antiferroelektrische PNZST-Keramik und zwei kommerzielle ferroelektrische PZT-Keramiken, wobei die eine typische Eigenschaften weichdotierter und die andere hartdotierter Ferroelektrika aufweist.

Zuerst wird rein elektrische beziehungsweise rein mechanische Anregung betrachtet und der Einfluss einer Frequenz- oder Amplitudenänderung der anregenden Last auf die ferroelektrischen und ferroelastischen Hysteresen analysiert. Anschließend wird der Einfluss einer Temperaturänderung und einer zusätzlichen konstanten Last näher untersucht. Zu den ferroelektrischen und ferroelastischen Hysteresen und deren Kenndaten werden auch die relative Permittivität, die Nachgiebigkeit und der piezoelektrische Koeffizient zur Charakterisierung heran gezogen. Hierbei kann das bekannte experimentelle Konzept zur Messung der relativen Permittivität auf den mechanischen Fall übertagen werden.

Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente dienen dazu strukturelle Änderungen als Ursache für zuvor gemachte Beobachtungen zu identifizieren. Hier wird eine Domänenorientierungsverteilung beziehungsweise eine Domänenorientierungsdichte definiert und als Kenngröße verwendet. Aber auch die aus den Beugungsexperimenten gewonnen Gitterparameter werden betrachtet.

Es wird gezeigt, dass sowohl dem linearen als auch dem nichtlinearen Anteil am Materialverhalten intrinsische sowie extrinsische Ursachen zu Grunde liegen, aber mit Hilfe der Kleinsignalparameter ist es möglich diese Beiträge zu separieren. Dabei fällt auf, dass sich der nichtlineare Anteil in der polykristallinen Keramik zumindest in seiner Form vollständig auf extrinsische Ursachen zurückführen lässt, während intrinsische Ursachen nur zu einer Skalierung führen.

Der Einfluss der Temperatur auf die ferroelastische Hysterese aber auch auf die ferroelektrische Dehnungshysterese wird bisher in der Literatur nur selten behandelt, da das Messen der Deh-

nung bei erhöhter Temperatur zu einigen experimentellen Schwierigkeiten führt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten jedoch Aufbauten entwickelt werden, die Messungen der ferroelektrischen Hysteresen unter Druckspannung und Messungen der ferroelastischen Hysteresen bei verschiedenen Temperaturen und unter einem zusätzlichen konstanten elektrischem Feld erlauben. So kann beispielsweise beobachtet werden, wie sich die elektrische und mechanische remanente Dehnung mit steigender Temperatur verhält. Denn auf Basis theoretischer Überlegungen lässt sich diese Entwicklung nur schwer vorhersagen. Prinzipiell sinkt die spontane Dehnung der Einheitszelle im Material nichtlinear mit der Temperatur. Das kann zum Einen dazu führen, dass die remanente Dehnung ebenfalls abnimmt, gleichzeitig können aber bei einer kleineren spontanen Dehnung der Einheitszelle auch mehr Schaltprozesse zur Verfügung stehen. Experimentell zeigt sich nun, dass sowohl die elektrische als auch die mechanische remanente Dehnung mit steigender Temperatur linear abnehmen. Das erklärt sich mit einer Überlagerung beider Mechanismen, die jeweils mit der nichtlinearen Änderung der spontanen Dehnung der Einheitszelle skalieren.

Bezüglich dem Unterschied zwischen elektrischer und mechanischer Belastung lässt sich feststellen, dass ferroelastisch in der weichdotierten, polykristallinen Keramik nahezu alle unter einer uniaxialen Druckspannung denkbaren Schaltprozesse ablaufen, während ferroelektrisch nur etwa 30 % der denkbaren Schaltvorgänge stattfinden. Läuft das ferroelastische Schalten nicht vollständig ab, da beispielsweise die ursprüngliche Domänenkonfiguration stabilisiert vorliegt, kann zudem der Einfluss der mechanischen Druckspannung durch ein gleichgerichtetes elektrisches Feld noch verstärkt werden. Dieses zunächst der Intuition widersprechende Phänomen wird, wie auch das ferroelektrisch-ferroelastische Schaltverhalten insgesamt, auf der Basis von Domänenkonfigurationsänderungen und der Wechselwirkungen von Domänenwänden mit der Defektstruktur des Materials diskutiert.

Während sich Parameteränderungen in den Keramiken zu großen Teilen durch Schaltprozesse beziehungsweise Domänenkonfigurationsänderungen erklären lassen, zeigt sich in den PMN-PT-Einkristallen, wie wichtig intrinsische Effekte sind. Denn diese können ihrerseits das extrinsische Schalten beeinflussen.

Neben dem Einfluss externer Größen auf das ferroelektrisch-ferroelastische Schaltverhalten wird auch der Einfluss einer uniaxialen beziehungsweise radialen Druckspannung auf den feldinduzierten, antiferroelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang in PNZST untersucht. Dabei führt die uniaxiale Last zu einer Verschiebung des Phasenübergangs zu höheren Feldstärken. Eine radiale Last dagegen unterdrückt den Phasenübergang in Teilbereichen der Probe.

Um das ferroelektrisch-ferroelastische Materialverhalten nicht nur zu verstehen, sondern auch voraussagen zu können, wurde zudem auf der Basis der gemessenen Daten ein makroskopisches, mikromechanisches Modell entwickelt. Dieses beruht auf der mathematischen Formulierung eines Zustandsfeld-Modells beruht. Dabei konnte eine interessante Feststellung gemacht werden. Betrachtet man die zeitliche Entwicklung des Modells, so weist diese typische Charakteristika einer von Domänenwandbewegung herrührenden Dynamik auf, obwohl das makroskopische Modell keine Domänenwandbewegung beinhaltet. Die Dynamik der PZT-Keramik dagegen wird von Nukleationsprozessen dominiert.

1 Einleitung

Ferroelektrische Materialien, in denen ein elektrisches Feld eine Änderung der im Material befindlichen Dipole und damit der makroskopischen Polarisation hervorruft, finden in den letzten zwanzig Jahren vermehrt industrielle Anwendung, beispielsweise als digitale Speicher [1]. Dementsprechend ist auch das wissenschaftliche Interesse an diesen Materialien stark ausgeprägt. Ein Forschungsschwerpunkt ist dabei die Suche nach so genannten Multiferroika [2], womit meistens eine Kopplung von ferroelektrischen und ferromagnetischen Eigenschaften gemeint ist. Allgemein bezeichnet der Begriff Multiferroikum aber ein Material, das mindestens zwei ferroische Eigenschaften aufweist. Und es wird oft außer Acht gelassen, dass alle ferroelektrischen Materialien immer auch piezoelektrisch sind. Das heißt unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ändert sich nicht nur die Polarisation des Materials, sondern auch dessen Dehnung. Dieser Zusammenhang wird in der Anwendung noch wesentlich häufiger genutzt als die reine Ferroelektrizität. So finden piezoelektrische Materialien beispielsweise Anwendung in Sensoren, Aktoren oder Ultraschallwandlern [3].

Gleichzeitig sind viele Ferroelektrika, vor allem solche, die in einer Perovskit-Struktur vorliegen, zusätzlich ferroelastisch und somit tatsächliche Multiferroika. In einem ferroelektrisch-ferroelastischen Material können die Spontanpolarisation und die spontane Dehnung sowohl von einem elektrischen Feld als auch von einer mechanischen Spannung geändert werden. Während jedoch ein uniaxiales elektrisches Feld zu einer ausgezeichneten Richtung im Material führt, erzeugt eine uniaxiale mechanische Spannung lediglich eine ausgezeichnete Ebene. Außerdem hat eine mechanische Spannung im Gegensatz zu einem elektrischen Feld den gleichen Einfluss auf zwei antiparallel zueinander angeordnete Dipole.

Betrachtet man nun einen idealen Einkristall, so ist es prinzipiell möglich bei ausreichender Temperatur und mit einer ausreichenden elektrischen oder mechanischen Last alle Dipole im Material auszurichten. Anders ist das für ferroelektrische polykristalline Keramiken. Auf Grund der Kornstruktur und der damit verbundenen variierenden Ausrichtung des Kristallsystems kommt es unter dem Einfluss von externen Lasten zu Fehlpassungen und daraus resultierend zu internen Verspannungen oder lokalen Feldern. Außer Korngrenzen beeinflussen aber auch andere im Material befindlichen Defekte die Orientierung der Dipole. Zudem ist der Grad der Orientierung nicht nur von der aktuell aufgebrachten externen Last abhängig, sondern auch von dem vorherigen Zustand des Materials, also von der Belastungsgeschichte. So ist das ferroelektrisch-ferroelastische Materialverhalten unter komplexer elektromechanischer Belastung nur schwer theoretisch zu beschreiben und kaum vorherzusagen.

Die vorliegende Arbeit soll eine möglichst umfassende Untersuchung von ferroelektrisch-ferroelastischem Materialverhalten liefern, um beispielsweise als Basis für theoretische Ansätze dienen zu können. Dazu werden die elektrischen und mechanischen Eigenschaften von vier Materialien unter verschiedenen externen Bedingungen charakterisiert. Variiert wird beispielsweise die Messfrequenz, die Temperatur oder eine zusätzliche konstante Belastung. Ergänzend wird die zu Grunde liegende Struktur der Materialien durch Beugungsexperimente analysiert.



2 Grundlagen

2.1 Ferroelektrisch-ferroelastisches Verhalten

2.1.1 Grundlagen der Mechanik und der Elektrostatik

Eine mechanische Last beziehungsweise Spannung σ , unabhängig davon ob es sich um eine Zug- oder Druckspannung handelt, ruft als Materialantwort eine Dehnung S hervor. Mikroskopisch betrachtet, werden durch die Spannung Atome des Kristalls aus ihrer Ruhelage ausgelenkt, so dass sich deren Bindungsabstand ändert. Der Zusammenhang zwischen Spannung und Dehnung wird mit der elastischen Nachgiebigkeit s beschrieben.

$$S_{ij} = s_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (2.1)$$

Mathematisch betrachtet, handelt es bei Spannung und Dehnung um Tensoren zweiter Stufe mit neun Einträgen, da zur vollständigen Beschreibung neben der Wirkungsrichtung auch die Fläche, an der die Spannung angreift, bekannt sein muss. Bei der Nachgiebigkeit handelt es sich folglich um einen Tensor vierter Stufe, dessen 81 Einträge jedoch mit Hilfe von Symmetrieüberlegungen auf 21 unabhängige Einträge reduziert werden können [4].

Um die elektrischen Eigenschaften eines Kristalls zu beschreiben, ordnet man jedem Atom n eine Ladung q^n und einen Ort r^n zu. Aus dieser Raumladungsverteilung $\rho(r)$ im Volumen V ergibt sich das Dipolmoment p .

$$p_i(r_j^0) = \int_V \rho(r_j) (r_j - r_j^0) dV \quad (2.2)$$

Das Dipolmoment hängt immer von seinem Bezugspunkt r^0 ab, ist also eine mikroskopische oder lokale Größe. Zur weiteren Beschreibung wird eine makroskopische Größe, die Polarisation P definiert.

$$P_i = \frac{1}{V} \int_V p_i^n dV \quad (2.3)$$

Unter einer elektrischen Last beziehungsweise unter einem elektrischen Feld E ändert sich die Polarisation eines Materials. Dieser Zusammenhang wird durch die elektrische Suszeptibilität χ beschrieben. In anisotropen Materialien ist die Polarisation nicht zwingend parallel zum elektrischen Feld, so dass es sich bei der Suszeptibilität um einen Tensor zweiter Stufe handelt.

$$P_i = \epsilon_0 \chi_{ij} E_j \quad (2.4)$$

Hier ist ε_0 die elektrische Feldkonstante.

Eine vergleichbare Formulierung nutzt statt der Polarisierung das innerhalb eines Materials induzierte Feld unter dem Einfluss eines externen Feldes, die so genannte dielektrische Verschiebung D . Damit tritt die relative Permittivität ε an die Stelle der elektrischen Suszeptibilität.

$$D_i = \varepsilon_0 E_i + P_i = \varepsilon_0 (\delta_{ij} + \chi_{ij}) E_j = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j \quad (2.5)$$

Im Themenbereich der Ferroelektrika liegen Suszeptibilitäten in der Größenordnung 10^3 , so dass an Stelle der Suszeptibilität oft näherungsweise die relative Permittivität $\varepsilon \approx \chi$ verwendet wird. Genau wie die Suszeptibilität ist die relative Permittivität ein Tensor zweiter Stufe und eine komplexe Größe, wobei der Imaginärteil den dielektrischen Verlust beschreibt.

$$\varepsilon = \varepsilon' - i \varepsilon'' \quad (2.6)$$

Die linearen Zusammenhänge aus Gleichung (2.1) und (2.4) sind als Näherung zu betrachten und gelten nur für ausreichend kleine Lasten.

2.1.2 Grundlegende Begriffsdefinitionen

Piezoelektrika

Piezoelektrische Materialien zeichnen sich durch eine Kopplung von mechanischen und elektrischen Eigenschaften aus. Konkret heißt dies, die Polarisierung ändert sich nicht nur unter elektrischen Feldern, sondern auch unter mechanischen Spannungen, so dass man die Änderung der Polarisierung wie folgt schreiben kann.

$$dP_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right)_{T,\sigma} dE_j + \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}} \right)_{T,E} d\sigma_{jk} \quad (2.7)$$

Die partiellen Ableitungen werden als konstant angenommen und man spricht von einer linearen Näherung des Materialverhaltens. Hier steht T für den externen Parameter der Temperatur und es ergibt sich mit Gleichung (2.4) Folgendes für die elektrische Suszeptibilität.

$$\chi_{ij} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right)_{T,\sigma} \quad (2.8)$$

Vergleichbar mit der Suszeptibilität beschreibt der piezoelektrische Koeffizient d den Zusammenhang zwischen der mechanischen Spannung und der Polarisierung.

$$d_{ijk} = \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}} \right)_{T,E} \quad (2.9)$$

Es handelt sich bei dem piezoelektrischen Koeffizienten um einen Tensor dritter Stufe mit 27 Einträgen. Mit Hilfe kristallographischer Symmetrieüberlegungen lassen sich Rückschlüsse ziehen, Materialien welcher Kristallstruktur einen piezoelektrischen Effekt aufweisen können. Da

die Symmetrie einer kristallphysikalischen Eigenschaft nicht der Symmetrie des Kristalls widersprechen darf (Neumannsches Prinzip), hat ein Tensor ungerader Stufe nur dann von null verschiedene Einträge, wenn der Kristall azentrisch ist, also kein Symmetriezentrum aufweist. Dies trifft auf 21 von 32 Punktsymmetriegruppen in drei Dimensionen zu, wobei für die kubische Punktsymmetriegruppe 432 ebenfalls alle Komponenten eines Tensors dritter Stufe verschwinden, so dass 20 mögliche Kristallklassen für piezoelektrische Materialien verbleiben [5, 6]. Neben dem oben beschriebenen, direkten piezoelektrischen Effekt existiert auch der Umkehr-effekt, der so genannte inverse piezoelektrische Effekt, bei dem ein elektrisches Feld zu einer Änderung der Dehnung des Materials führt.

$$dS_{ij} = \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{T,E} d\sigma_{kl} + \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial E_k} \right)_{T,\sigma} dE_k \quad (2.10)$$

$$d_{kij}^{invers} = \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial E_k} \right)_{T,\sigma} \quad (2.11)$$

$$s_{ijkl} = \left(\frac{\partial S_{ij}}{\partial \sigma_{kl}} \right)_{T,E} \quad (2.12)$$

Im Rahmen der phänomenologischen Thermodynamik lässt sich mit Hilfe des Satzes von Schwarz zeigen, dass der piezoelektrische Koeffizient und sein inverses Pendant d^{invers} gleich sind, wobei G das thermodynamische Potential der freien Enthalpie bezeichnet. Experimentell lässt sich diese Identität ebenfalls nachweisen [7, 8].

$$d_{ijk} = \frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}} = \frac{\partial}{\partial \sigma_{jk}} \left(\frac{\partial G}{\partial E_i} \right) = \frac{\partial}{\partial E_i} \left(\frac{\partial G}{\partial \sigma_{jk}} \right) = \frac{\partial S_{jk}}{\partial E_i} = d_{ijk}^{invers} \quad (2.13)$$

Elektrostriktion

Im Allgemeinen ist die Verschiebung von Ionen innerhalb einer Einheitszelle durch ein elektrisches Feld nicht nur Materialien mit einer bestimmten Kristallstruktur vorbehalten. Auch zentrosymmetrische Materialien können unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes eine Dehnung aufweisen. Man spricht von Elektrostriktion. Weist die Kristallstruktur ein Symmetriezentrum auf, so liegen das positive und das negative Ladungszentrum der Einheitszelle am selben Ort. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes trennen sich diese Ladungsschwerpunkte, wobei deren Abstand und damit auch die makroskopische Dehnung unabhängig von dem Vorzeichen des elektrischen Feldes ist. Die einfachste Möglichkeit ein solches Verhalten mathematisch zu beschreiben ist eine quadratische Abhängigkeit, wobei k der elektrostriktive Koeffizient ist.

$$S_{ij} = k_{ijkl} E_k E_l \quad (2.14)$$

Es gibt keine inverse Elektrostriktion, da eine mechanische Spannung positive und negative Ionen gleichermaßen beeinflusst, so dass keine Polarisation entstehen kann. Meist ist jedoch die Elektrostriktion in solchen Materialien, die einen piezoelektrischen Effekt aufweisen, vollständig von diesem dominiert und in anderen Materialien zu wenig ausgeprägt für eine technische Anwendung [9].

Pyroelektrika

Eine Untergruppe der Piezoelektrika bilden die Pyroelektrika. Diese weisen abhängig von der Temperatur eine so genannte Spontanpolarisation auf. Dies ist eine von null verschiedene Polarisation, die sich ohne den Einfluss externer elektrischer Felder oder externer mechanischer Spannungen unterhalb einer kritischen Temperatur T_C , der so genannten Curie-Temperatur, herausbildet. Um die Temperaturabhängigkeit der Polarisation zu berücksichtigen muss die Gleichung (2.10) um einen entsprechenden Term, der den pyroelektrischen Koeffizienten γ beinhaltet, erweitert werden.

$$dP_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial E_j} \right)_{T,\sigma} dE_j + \left(\frac{\partial P_i}{\partial \sigma_{jk}} \right)_{T,E} d\sigma_{jk} + \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{E,\sigma} dT \quad (2.15)$$

$$\gamma_i = \left(\frac{\partial P_i}{\partial T} \right)_{E,\sigma} \quad (2.16)$$

Der pyroelektrische Effekt tritt nur auf, wenn das Material genau eine polare Achse hat, also nur bei zehn der 32 Punktsymmetriegruppen [10].

Ferroelektrika

Eine pyroelektrische Keramik weist im Allgemeinen auch nach dem Abkühlen unter die kritische Temperatur T_C keine makroskopische Polarisation auf. Stattdessen bilden sich aus energetischen Gründen statistisch verteilte Polarisationsrichtungen aus, die sich gegenseitig kompensieren. Man spricht von einer ungepolten Keramik. Um den piezoelektrischen Effekt bei Keramiken für technische Anwendungen nutzen zu können, müssen diese auch ferroelektrisch sein. Ein

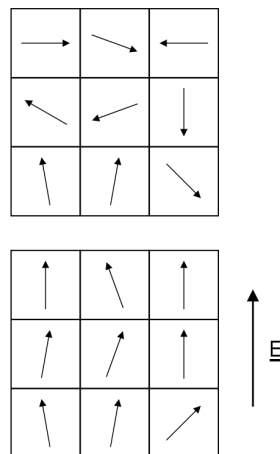


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung einer ungepolten und einer gepolten polykristallinen Keramik

Ferroelektrikum ist – in Analogie zu ferromagnetischen Erscheinungen – ein Material mit einer Spontanpolarisation, deren Richtung man mit Hilfe eines ausreichend hohen elektrischen

Feldes ändern kann [11, 12]. Diese Reorientierung der Spontanpolarisation nennt man auch ferroelektrisches Schalten. Ist die ungepolte Keramik also ferroelektrisch und man setzt sie einem elektrischen Feld aus, richtet sich die Spontanpolarisation, so weit wie es die Struktur des Materials zulässt, entlang des elektrischen Feldes – im Folgenden die x_3 - oder Polungsrichtung – aus. Diesen Vorgang bezeichnet man als Polen. Abbildung 2.1 zeigt schematisch dargestellt einen Polungsvorgang.

Die meisten ferroelektrischen Materialien sind zudem ferroelastisch [13]. Das heißt, dass auch durch eine mechanische Spannung spontane Gitterverzerrungen (Dehnungen) und damit Polarisationsrichtungen reorientiert werden können. Wichtig ist hierbei, dass die dazu benötigten Spannungen nicht die Zug- bzw. Druckfestigkeit des Materials überschreiten.

Antiferroelektrika

Ähnlich wie Ferroelektrika weisen Antiferroelektrika Dipolmomente auf, die sich jedoch auf Grund einer hochgradig geordneten, antiparallelen Struktur kompensieren.

Mit ausreichend hohen elektrischen Feldern ist es in einigen antiferroelektrischen Materialien möglich einen Phasenübergang von der antiferroelektrischen in die ferroelektrische Phase zu erzwingen [14]. Da dieser Phasenübergang mit einer Volumenänderung einhergeht, kann er auch von einer mechanischen Spannung getrieben werden [15]. Ohne eine anregende Last liegt jedoch die antiferroelektrische Ordnung vor, so dass ein Polungsvorgang im eigentlichen Sinne nicht möglich ist.

2.1.3 Die Domänenstruktur

Betrachtet man ein ideales, vollständig gepoltes Ferroelektrikum, so befinden sich auf der Oberfläche gebundene Ladungen, die ein depolarisierendes Feld erzeugen. Ohne externe Einflüsse wird die Energie des depolarisierenden Feldes minimiert, indem der Kristall in Domänen – räumlich getrennte Bereiche einheitlicher Polarisationsrichtung – zerfällt (Abb. 2.2). Diese Domänen werden durch so genannte Domänenwände voneinander getrennt. Da Domänenwände ihrerseits eine Energie tragen, entsteht ohne externe Einflüsse eine Gleichgewichtsdomänen-dichte. Trennt eine Domänenwand zwei Bereiche antiparalleler Spontanpolarisation, so nennt man dies eine 180°-Domänenwand. Mehrachsige Ferroelektrika lassen je nach Kristallstruktur auch Nicht-180°-Domänenwände, beispielsweise 90°-Domänenwände zu.

Eine 180°-Domänenwand verläuft immer parallel zur Spontanpolarisation, da sie nur so frei von gebundenen Ladungen ist, die eine Erhöhung der Wand-Energie zur Folge hätten. 90°-Domänenwände bilden je einen 45° Winkel mit der Polarisationsrichtung der beiden Domänen, die sie trennen, da sonst die Stetigkeit der Normalkomponente der dielektrischen Verschiebung nicht gewährleistet wäre [16]. Eine Abschätzung der Domänenwanddicke einer 180°-Domäne liefert Werte im Nanometer-Bereich. Das entspricht wenigen Einheitszellen. Erweitert man diese Abschätzung auf Nicht-180°-Domänenwände, so ergeben um eine Größenordnung höhere Werte [4].

Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes wachsen Domänen, deren Polarisation – so weit es die Kristallstruktur zulässt – in Polungsrichtung orientiert ist, während Domänen ungünstig orientierter Polarisation schrumpfen. Schaltvorgänge finden also über die Bewegung von Domänenwänden statt. Domänenwände, die sich mit elektrischen Feldern bewegen lassen, hei-

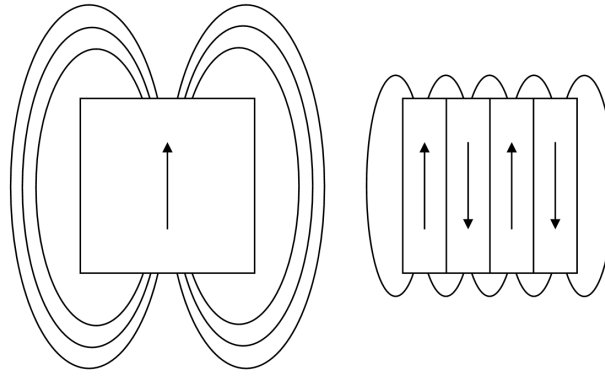


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung des depolarisierenden Feldes bei einer eindomänigen und einer vieldomänigen ferroelektrischen Keramik nach [4]

ßen ferroelektrisch, solche, die von einer mechanischen Spannung bewegt werden können, ferroelastisch. Offensichtlich können nur Nicht-180°-Domänenwände ferroelastisch sein, da eine Reorientierung der Spontanpolarisation um 180° keine Änderung der spontanen Dehnung hervorruft und damit nicht durch mechanische Belastung ausgelöst werden kann.

Außer mit externen Lasten wechselwirken Domänenwände auch mit der internen Defektstruktur, beispielsweise mit Korngrenzen oder Leerstellen. Diese Wechselwirkungen, aber auch die Bewegung von Domänenwänden führen zu internen Verspannungen oder lokalen Feldern, so dass ein Material niemals vollständig gepolt werden kann [17]. Berechnungen sagen für eine gepolte PZT-Keramik und einen gepolten BT-Einkristall voraus, dass 44 % (Keramik) beziehungsweise 12 % (Einkristall) der möglichen Nicht-180°-Schaltvorgänge, aber fast 100 % der 180°-Prozesse während des Polungsvorgangs stattfinden [18].

2.1.4 Der ferroelektrische Phasenübergang und die ferroelektrische Hysterese

Einer der bekanntesten Ansätze zur Beschreibung eines Phasenübergangs ist die Landau-Theorie. Es handelt sich um eine phänomenologische Theorie, die auf Symmetrieüberlegungen aufgebaut ist und keine chemischen oder physikalischen Gesichtspunkte berücksichtigt. Weil aber deren Ergebnisse die ferroelektrischen Eigenschaften erstaunlich gut beschreiben, soll die Landau-Theorie, bei der die freie Enthalpie G in der Nähe des Phasenübergangs an der Curie-Temperatur nach Potenzen des Ordnungsparameters entwickelt wird, hier kurz skizziert werden. Als Ordnungsparameter wird die Polarisation P gewählt, eine thermodynamische Zustandsgröße, die am Phasenübergang verschwindet. Zur Beschreibung des paraelektrisch-ferroelektrischen Übergang werden die Temperatur T , die Polarisation P und die mechanische Spannung σ als natürliche Variablen gewählt. Das zugehörige thermodynamische Potential ist die freie elastische Enthalpie. Damit ergibt sich folgender Zusammenhang für das totale Differential der freien elastischen Enthalpie dG .

$$dG = -S^e dT - E_i dP_i - S_{ij} d\sigma_{ij} \quad (2.17)$$

S^e bezeichnet hier die Entropie. Die folgende Entwicklung findet in Abwesenheit von elektrischen Feldern oder mechanischen Spannungen statt. Der Einfachheit halber wird eine einachsige ferroelektrische Phase betrachtet, das heißt, dass es nur eine mögliche Polarisationsrichtung

gibt und es gilt $G(P) = G(-P)$, da die freie elastische Enthalpie nicht von einem willkürlich gewählten Koordinatensystem abhängen darf.

$$G = G(P = 0) + AP^2 + BP^4 \quad (2.18)$$

Ein stabiler thermodynamischer Zustand findet sich stets bei einem Minimum der freien elastischen Enthalpie. In der paraelektrischen Phase darf $G(P)$ nur ein Minimum bei $P = 0$ besitzen. Daraus folgt, dass A und B dort positiv sind. In der ferroelektrischen Phase hingegen muss das Minimum der freien elastischen Enthalpie bei einer endlichen Spontanpolarisation P_s liegen. Das ist für $B > 0$ nur für negative Werte von A möglich. Der Parameter A wechselt also sein Vorzeichen bei der Übergangstemperatur T_C .

$$A(T) = a (T - T_C) \quad (2.19)$$

Daraus ergibt sich eine Spontanpolarisation, die nach Erreichen der Übergangstemperatur kontinuierlich wächst und es liegt ein Phasenübergang zweiter Ordnung vor.

$$P_s \propto \pm (T_C - T)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

Der mathematische Fall $B < 0$ beschreibt den Phasenübergang erster Ordnung, wie er beispielsweise für Bariumtitanat beobachtet wird.

Betrachtet man mehrachsige Ferroelektrika, wie sie in der Realität häufig vorkommen, so erhält man für den Phasenübergang zweiter Ordnung drei Lösungsbereiche für die Spontanpolarisation: Die kubische Phase ohne Spontanpolarisation, die tetragonale Phase mit sechs möglichen Richtungen für eine Spontanpolarisation entlang der Würfelkanten $\langle 100 \rangle$ sowie die rhomboedrische Phase mit acht möglichen Richtungen entlang der Raumdiagonalen $\langle 111 \rangle$. Für den Phasenübergang erster Ordnung existiert ein weiterer Lösungsbereich zwischen der tetragonalen und der rhomboedrischen Phase, die orthorhombische Phase mit zwölf möglichen Richtungen für die Spontanpolarisation entlang der Flächendiagonalen $\langle 110 \rangle$. Im Folgenden wird sich der Übersichtlichkeit halber auf den Phasenübergang zweiter Ordnung beschränkt. Unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes ergibt sich mit Gleichung (2.17) und (2.18) ein Zusammenhang zwischen der elektrischen Feldstärke und der Polarisation.

$$E_i = \frac{\partial G}{\partial P_i} = 2a (T - T_C) P + 4B P^3 \quad (2.21)$$

Mit Gleichung 2.8 ergibt sich ein entsprechender Zusammenhang für die elektrische Suszeptibilität.

$$\frac{1}{\chi_{ij}} = \frac{\partial^2 G}{\partial P_i \partial P_j} = 2a (T - T_C) + 12B P^2 \quad (2.22)$$

Daraus ergibt sich für die paraelektrische Phase mit $P = 0$ das Curie-Weiss-Gesetz.

$$\chi_{para}(T) \propto (T - T_C)^{-1} \quad (2.23)$$

Gleichung 2.21 ist in Abbildung 2.3 dargestellt und zeigt für Temperaturen unterhalb T_C die so genannte Polarisationshysterese. Dem gestrichelten Kurvenverlauf entsprechen keine stabilen

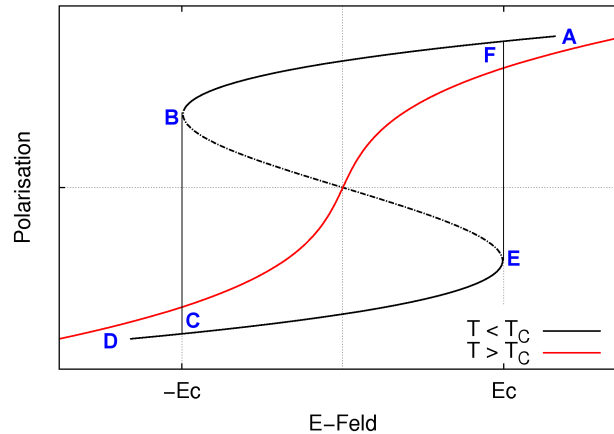


Abbildung 2.3: Polarisation in Abhängigkeit des elektrischen Feldes nach der Landau-Theorie für je eine Temperatur oberhalb und unterhalb von T_C

Zustände, so dass vielmehr bei Erreichen des äußersten Punktes (B oder E) direkt zu dem Punkt gleicher Feldstärke auf dem jeweils anderen stabilen Ast der Kurve (C oder F) gesprungen wird. Das elektrische Feld in diesem Punkt wird als Koerzitivfeld E_C bezeichnet.

Um die Form der Hysterese im Kontext der ferroelektrischen Domänen zu erklären, wird ein idealer, einachsiger Einkristall angenommen, dessen kristallographisch ausgezeichnete Achse mit der Richtung des elektrischen Feldes übereinstimmt. Liegt ein ausreichend hohes elektrisches Feld oberhalb der Koerzitivfeldstärke E_C an (A), so sind alle Einheitszellen ausgerichtet und zwischen der Polarisation und dem Feld besteht der annähernd lineare Zusammenhang aus Gleichung (2.4). Verringert man das Feld, verbleibt bei Erreichen von $E = 0$ im Material eine remanente Polarisation P_r in Richtung des zuvor angelegten Feldes. Der lineare Prozess hält auch bei Anlegen eines Feldes in Gegenrichtung an, bis die negative Koerzitivfeldstärke erreicht wird (A \rightarrow B). Hier schaltet ein Großteil der Einheitszellen und die Polarisation ändert sich sprunghaft (B \rightarrow C). Dabei vollzieht sich der Schaltprozess über die Entstehung neuer Domänen und durch Domänenwandbewegung bestehender Domänen. Das Entstehen der Domänen findet dabei als statistischer Nukleationsprozesse statt. Wenn ein Nukleus stabil ist, wächst er erst in Vorwärtsrichtung und schließlich durch seitliche Domänenwandbewegung. Betrachtet man die Nukleation als einen durch statistische Fluktuationen hervorgerufenen Prozess, so kann Schalten für ausreichend lange Zeiten bei jeder Feldstärke stattfinden [19]. Eine ausführliche Betrachtung der Schaltdynamik findet sich in Abschnitt 2.3.3. Bei weiterem Erhöhen der Feldstärke liegt erneut der lineare Kurvenverlauf aus Gleichung (2.4) vor (C \rightarrow D) und der Prozess beginnt mit umgekehrten Vorzeichen erneut.

Die aus Gleichung (2.21) berechnete Koerzitivfeldstärke ist jedoch stets sehr viel größer als die experimentell bestimmten Werte [4], da die Richtung der Spontanpolarisation nie im gesamten Kristall zur gleichen Zeit schaltet. Nukleation kann durch thermische Fluktuation hervorgerufen werden. Ein weiterer Grund sind die Wechselwirkung zwischen Domänenwänden und Defektstruktur – in Keramiken vor allem durch unterschiedliche Ausrichtung der Körner bezüglich des anregenden Feldes. Bereits wenn das Feld und somit die extern zugeführte Energie verringert wird (A \rightarrow B), reorientiert auf Grund interner Verspannungen und lokaler Felder die Spontanpolarisation einiger Einheitszellen wieder in ihre ursprüngliche Richtung, das so genannte Rückschalten.

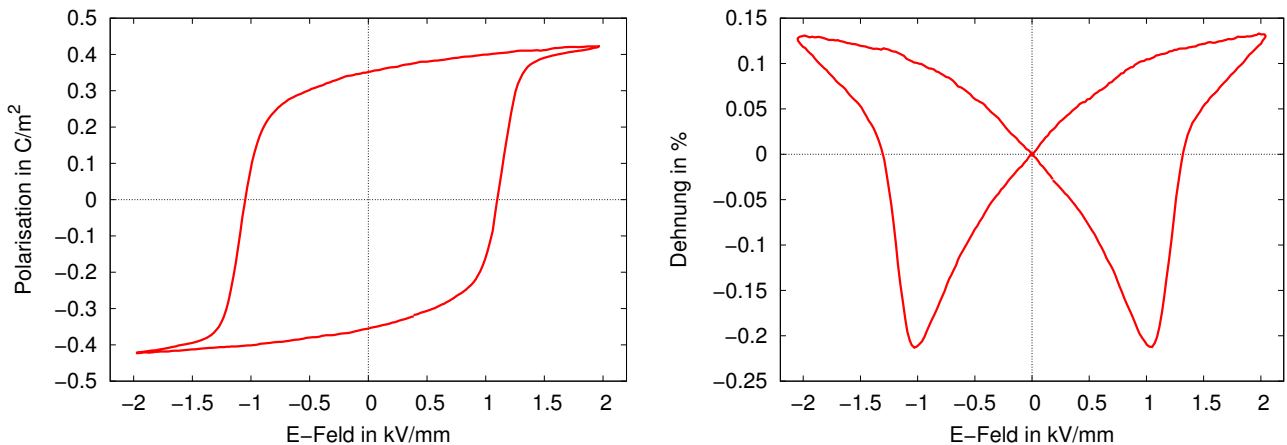


Abbildung 2.4: Ferroelektrische Polarisations- und Dehnungshysterese einer PZT-Keramik bei Raumtemperatur

Neben der Polarisierung kann man die Dehnung ferroelektrischer Materialien unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes untersuchen. In Abbildung 2.4 sind eine typische ferroelektrische Polarisations- und Dehnungshysterese bei Raumtemperatur dargestellt. Die ferroelektrische Dehnungshysterese wird auf Grund ihrer Form Schmetterlingshysterese genannt. Da eine einmal gepolte Probe für $E = 0$ unabhängig von der Richtung des zuvor angelegten Feldes die gleiche Dehnung aufweist, kann eine remanente Dehnung nur an einer ursprünglich ungepolten Probe nach der ersten Belastung gemessen werden.

2.1.5 Die ferroelastische Hysterese

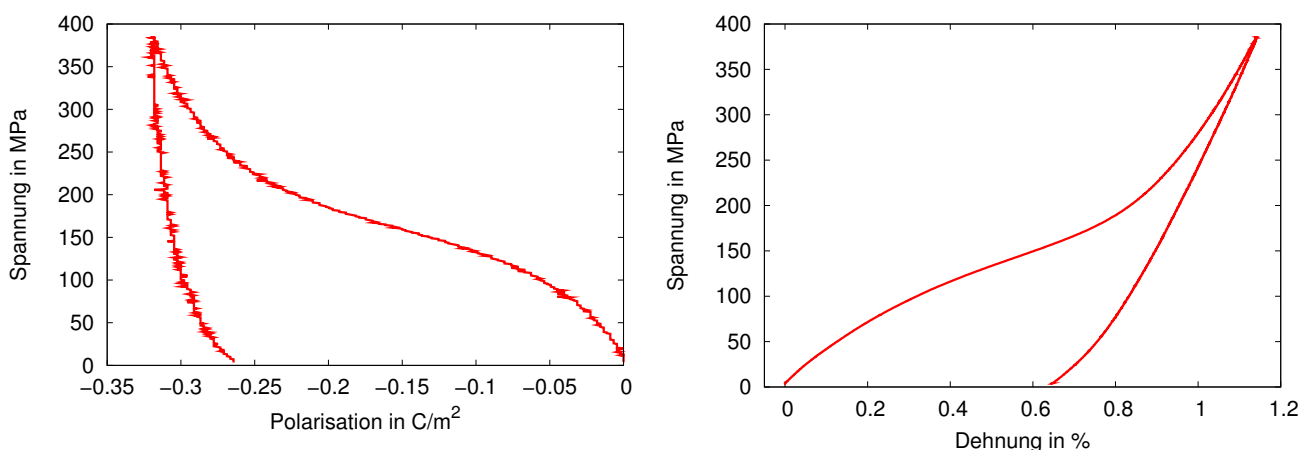


Abbildung 2.5: Ferroelastische Depolarisations- und Dehnungshysterese einer PZT-Keramik bei Raumtemperatur

Bei ferroelastischen Materialien ändern sich Polarisierung und Dehnung ebenfalls hysteretisch unter dem Einfluss einer mechanischen Spannung. Abbildung 2.5 zeigt typische ferroelastische Depolarisations- und Dehnungshysterese unter Druckspannung. Zu Beginn erkennt man einen linearen Bereich in dem Gleichung (2.1) beziehungsweise Gleichung (2.4) gilt. Bei wachsenden Druckspannungen scheint das Material sich zu entfestigen. Da aber die Volumendehnung

$S_{11} + S_{22} + S_{33}$ bis zum Entstehen von Mikrorissen linear mit der Druckspannung verläuft und kein Phasenübergang stattfindet, muss der mikroskopische Ursprung dieser nichtlinearen Entfestigung im Schalten von Einheitszellen liegen [9, 20, 21]. Auf Grund der Wechselwirkung zwischen Domänenwänden und der internen Defektstruktur werden verschiedene Domänen von der externen Druckspannung verschieden stark beeinflusst. Makroskopisch gesehen findet ein gleichmäßiger Entfestigungsprozess statt. Die Koerzitivspannung σ_c ist als Wendepunktspannung definiert.

Hat bereits ein Großteil der möglichen Schaltprozesse statt gefunden, wird es immer schwerer weitere Schaltvorgänge auszulösen und es kommt zu einer Verfestigung des Materials [20, 22]. Anschließend liegt wieder ein linearer Kurvenverlauf vor. Auch bei der ferroelastischen Hysteresis kommt es unter abnehmender Druckspannung zu Rückschaltprozessen, aber es verbleibt wie im ferroelektrischen Fall nach der Belastung eine remanente Dehnung sowie eine remanente Depolarisation. In der Literatur gibt es sogar einen Ansatz ferroelastisches und ferroelektrisches Verhalten über eine einfache Skalenbeziehung zu verknüpfen [23].

2.2 Eigenschaften ferroelektrisch-ferroelastischer Materialien

2.2.1 Bariumtitanat und Blei-Zirkonat-Titanat

Ein prominenter Vertreter der Ferroelektrika ist Bariumtitanat (BT). Auf Grund seiner einfachen Struktur findet es viele Anwendungen in Modellsystemen. Das in der industriellen Anwendung piezoelektrischer Materialien am häufigsten vertretene Ferroelektrikum ist Blei-Zirkonat-Titanat (PZT). Während Bariumtitanat-Einkristalle erhältlich sind, existiert PZT nur als polykristalline Keramik. Beide Materialien liegen in einer Perovskitstruktur vor [9].

Bei dieser ABO_3 -Struktur liegen die Ba^{2+} - oder Pb^{2+} -Ionen auf den A-Plätzen, den Ecken der kubischen Elementarzelle. Das Ti^{4+} - oder Zr^{4+} -Ion bildet das Zentrum der kubischen Elementarzelle, den so genannten B-Platz, der flächenzentriert von O^{2-} -Ionen, dem so genannten Sauerstoffoktaeder, umgeben ist (Abb. 2.6). Für Temperaturen oberhalb T_c befindet sich das Material in der paraelektrischen Phase: Auf Grund der kubischen Struktur der Elementarzelle fallen die positiven und die negativen Ladungsschwerpunkte zusammen. Erreicht man die Phasenübergangstemperatur T_c (120 °C für Bariumtitanat; 250 - 350 °C für PZT), wechselt das Material in die ferroelektrische Phase. Es kommt zu einer Verschiebung des Zentralatoms und eine Spontanpolarisation sowie eine spontane Dehnung entstehen.

Unterhalb von 120 °C liegt Bariumtitanat zunächst in der tetragonalen Phase vor. Entsprechend

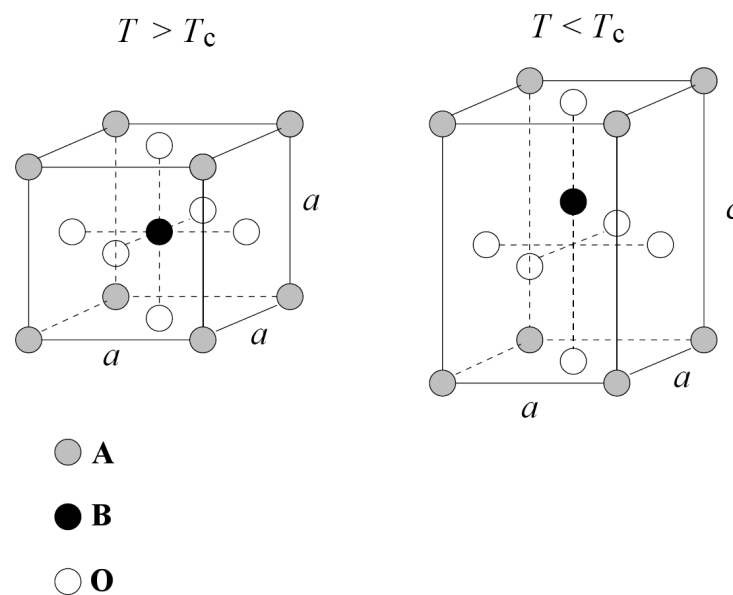


Abbildung 2.6: Perovskitstruktur in der paraelektrischen, kubischen (links) und in der ferroelektrischen, tetragonalen (rechts) Phase

der Symmetrie der Elementarzelle gibt es sechs mögliche Polarisationsrichtungen, die in Winkeln von 180° oder 90° zueinander stehen. Bei etwa 5 °C geht Bariumtitanat dann in die orthorhombische und bei -90°C in die rhomboedrische Phase über. Letztere besitzt acht möglichen Polarisationsrichtungen, die in Winkeln von 180°, 109° oder 71° zueinander stehen. PZT kann bei Raumtemperatur je nach prozentualem Titananteil sowohl in der tetragonalen als auch in der rhomboedrischen Phase vorliegen. Die Phasengrenze zwischen tetragonaler und rhomboedrischer Struktur ist nur sehr schwach temperaturabhängig, wie man Abbildung 2.7 entnehmen

kann, und wird als morphotrope Phasengrenze (MPB) bezeichnet. Sie liegt bei einem prozentualen Titananteil von 48 % [12]. Die Zusammensetzung an der morphotropen Phasengrenze ist von besonderem technischen Interesse, da hier eine optimale, elektromechanische Kopplung vorliegt [12, 13, 17, 24] und hohe feldinduzierte Dehnungen erreicht werden können [25].

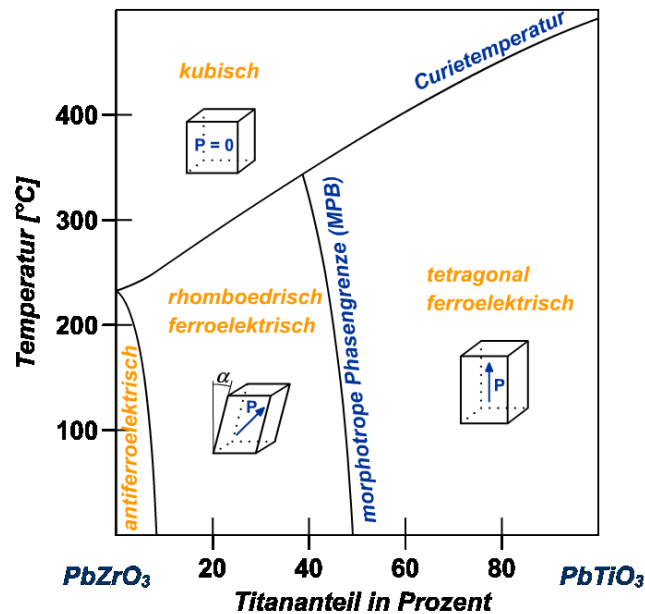


Abbildung 2.7: Schematisches Phasendiagramm von PZT

2.2.2 Alterungseffekte und deren Ursachen

Als Alterung bezeichnet man die Änderung der Materialeigenschaften unter konstanten, externen Bedingungen mit der Zeit. Man findet Alterungseffekte in Keramiken ebenso wie in Einkristallen [26, 27] und obwohl man in nahezu allen ferroelektrischen Materialparametern Alterungseffekte beobachtet [28], wird in der Literatur am häufigsten der Einfluss der Alterungszeit auf die ferroelektrische Polarisationshysterese betrachtet. Dabei zeigen sich je nach Polungszustand der Probe unterschiedliche Auswirkungen [29]. Die am häufigsten beobachtete Auswirkung in der gepolten Probe ist eine Verschiebung der Hysterese entlang der Achse des elektrischen Feldes (x-Achse). Dies wird mit Hilfe eines internen elektrischen Feldes beschrieben. Es kann aber auch zu einem Rückgang der remanenten Polarisation oder insgesamt zu einer Verringerung des Koerzitivfeldes kommen. In einer ungepolten Probe führt die Überlagerung eines positiven und eines negativen internen Feldes zu einer Einschnürung der Hysterese. Das Alterungsverhalten lässt sich durch eine mit der Zeit stabilisierte Domänenwandkonfiguration erklären [30].

Daraus ergeben sich zwei mögliche Entalterungsmechanismen. Zum Einen kann man thermisch entaltern. Das Material wird über seine Curie-Temperatur erhitzt und beim Abkühlen aus der paraelektrischen Phase bildet sich eine neue, ungealterte Domänenkonfiguration. Problematisch ist dabei, dass direkt nach dem Unterschreiten der Curie-Temperatur die Alterung erneut einsetzt und bei erhöhten Temperaturen altert ein Material zudem schneller [31]. Zum Anderen kann man Alterungseffekte durch elektrische Zyklierung aufheben. Dabei ist die benötigte

Zyklenzahl von der Amplitude der elektrischen Zyklierung und von der Temperatur abhängig [32].

Mögliche Ursachen für die Stabilisierung der Domänenkonfiguration werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Alterung tritt unabhängig von der Kristallstruktur der ferroelektrischen Phase auf [33], wird aber deutlich von der Defektkonzentration im Material beeinflusst. Ist der für das interne Feld ursächliche Defekt innerhalb der Körner beziehungsweise Domänen verteilt, spricht man von einem Volumeneffekt. Das dabei am häufigsten diskutierte Modell ist das Defektdipolmodell [34, 35]. Lokalisiert sich der Defekt an Domänenwänden, Korngrenzen oder Oberflächen spricht man von einem Grenzflächeneffekt, wobei hier vor allem das Ladungsträgermodell von Bedeutung ist [36, 37].

Im Defektdipolmodell wird die Bildung von so genannten Defektdipolen als Ursache für die Stabilisierung der Domänenkonfiguration angesehen. Liegen im Kristallgitter niedriger-valente Fremdionen vor, typischerweise auf dem Zirkon- beziehungsweise Titanplatz, so entstehen zur Kompensation in der Umgebung Sauerstoffleerstellen. Fremdion und Sauerstoffleerstelle bilden gemeinsam den Defektdipol. Der Sauerstoffleerstelle stehen im Sauerstoffoktaeder sechs mögliche Plätze zur Verfügung, zwischen denen sie durch Diffusion wechseln kann [38], die jedoch im ferroelektrischen Zustand energetisch nicht äquivalent sind. Stattdessen wird sich der Defektdipol entlang der Spontanpolarisation der umliegenden Einheitszellen ausrichten [39]. Nun ist das elektrische Feld, das nötig ist einen Defektdipol zu reorientieren, deutlich größer als das elektrische Feld, das nötig ist eine Spontanpolarisation zu reorientieren. Deswegen stabilisiert der Defektdipol unter elektrischer Anregung die Spontanpolarisation im umliegenden Bereich und damit die ursprüngliche Domänenkonfiguration.

Das Ladungsträgermodell geht davon aus, dass sich im Material befindliche freie Ladungsträger an Domänenwänden anlagern und so deren Beweglichkeit minimieren. Im defektfreien Material liegt ohne externe elektrische Anregung eine Gleichgewichtsdomänenkonfiguration mit depolarisierenden Feldern an den Domänenwänden vor. Unter elektrischer Anregung führen diese depolarisierenden Felder zu einer entsprechenden Bewegung der Domänenwand. Befinden sich aber nun freie Ladungsträger im Material, so driften diese unter dem Einfluss der depolarisierenden Felder zu den Domänenwänden und kompensieren letztere. Betrachtet man jetzt den Fall elektrischer Anregung, so fehlen die depolarisierenden Felder an der Domänenwand und deren Beweglichkeit ist deutlich reduziert.

2.2.3 Dotierung von PZT

Zur optimierten technischen Anwendung kann das ferroelektrisch-ferroelastische Materialverhalten durch spezielle Dotierungen beeinflusst werden. In PZT heißt das, es werden Fremdionen auf Blei-, Titan- oder Zirkonplätzen eingebracht [17, 40]. Allgemein gibt es drei Arten der Dotierung. Isovalente Dotierungen, beispielsweise ein Strontiumion an Stelle des Bleiions, können die Curie-Temperatur des Materials beeinflussen, haben aber eher geringen Einfluss auf die elektrischen, piezoelektrischen und mechanischen Eigenschaften.

Anwendungsrelevanter sind donordotierte Materialien, beispielsweise eine Dotierung mit fünfvalentem Niob Nb^{5+} an Stelle eines vier-valenten Zirkon- oder Titanions Zr^{4+} , Ti^{4+} . Um die elektrische Neutralität zu bewahren werden zusätzlich Bleileerstellen im Material eingebaut. Man spricht auch von weichdotierten Materialien, da diese ein niedrigeres Koerzitivfeld besitzen und damit leichter zu polen, aber auch leichter thermisch oder mechanisch zu depolarisieren

sind und schon für geringe Lasten eine ausgeprägte Nichtlinearität aufweisen. Sie besitzen eine gelbliche Farbe, zeichnen sich durch einen hohen piezoelektrischen Koeffizienten aus und altern nahezu nicht. Die eingebrachten Defekte senken die Gitterverzerrung und deshalb ist die Domänenwandbeweglichkeit in weichdotierten Materialien erhöht. Das Haupteinsatzgebiet solcher Materialien sind Druck- oder Temperatursensoren.

Akzeptordotierte oder hartdotierte Materialien, die zum Beispiel ein drei-valentes Eisenion Fe^{3+} statt eines vier-valenten Zirkon- oder Titanions Zr^{4+} , Ti^{4+} besitzen, weisen eine Stabilisierung der Domänenkonfiguration auf, wie in Abschnitt 2.2.2 besprochen. Sie sind gräulich, zeigen oft einen weniger ausgeprägten piezoelektrischen Effekt und altern stark [29]. Sie zeichnen sich durch eine hohe Linearität und die Einsatzmöglichkeiten unter großen Lasten beispielsweise für Aktoren aus. Temperaturabhängige dielektrische und piezoelektrische Eigenschaften für unterschiedliche Dotierungen werden in [41] zusammengefasst.

2.3 Domänenkonfigurationsänderungen

2.3.1 Drei Bereiche der Domänenkonfigurationsänderungen

Ferroelektrisch-ferroelastisches Materialverhalten weist bei ausreichend hohen Feldern oder Spannungen nichtlineare Zusammenhänge auf; die Näherung aus Gleichung (2.7) und (2.10) verliert ihre Gültigkeit. Besonders dieses nichtlineare Verhalten war in den letzten 30 Jahren Gegenstand intensiver Forschungen, da die Einsatzbereiche von ferroelektrischen Bauteilen stark zugenommen haben und viele Anwendungen fast ausschließlich in dem nichtlinearen Bereich arbeiten [42].

Bereits 1950 war bekannt, dass die Bewegung ferroelektrischer Domänenwände als eine Ursache für Nichtlinearität wesentlich zu dem Verhalten der dielektrischen Eigenschaften eines Materials beiträgt [43]. Allgemein unterscheidet man zwischen dem intrinsischen Anteil der dielektrischen, mechanischen und elektromechanischen Eigenschaften und dem extrinsischen Anteil. Der intrinsische Beitrag resultiert aus der Gitterdehnung beziehungsweise aus der Polarisierung der Einheitszelle, also direkt aus der intrinsischen Dielektrizität, dem intrinsischen direkten oder inversen piezoelektrischen Effekt oder der intrinsischen Elastizität. Er würde auch in einem idealen eindomänigen Einkristall auftreten. Der extrinsische Beitrag rührt von Domänenkonfigurationsänderungen, also von Domänenwandbewegung und -entstehung her [44].

$$\varepsilon = \varepsilon_{in} + \varepsilon_{ex} \quad (2.24)$$

$$s = s_{in} + s_{ex} \quad (2.25)$$

$$d = d_{in} + d_{ex} \quad (2.26)$$

Besonders deutlich ist extrinsisches Verhalten für Lasten, bei denen es auf Grund von irreversiblen Domänenkonfigurationsänderungen zu einer ausgeprägten Hysterese und einer signifikanten remanenten Polarisierung oder Dehnung kommt [18] – dem so genannten Großsignalbereich. Aber auch im Bereich kleiner Lasten deutlich unterhalb der Koerzitivfeldstärke oder der Koerzitivspannung geht man davon aus, dass reversibel um ihre Gleichgewichtsposition schwingende Domänenwände die Antwort des Materials beeinflussen [45]. Die Bereiche reversibler und irreversibler Domänenwandbewegung lassen sich dabei über den Quotient aus Real- und Imaginärteil der feldstärkenabhängigen relativen Permittivität separieren [42].

$$\frac{\varepsilon'(E_0)}{\varepsilon''(E_0)} = \text{const.} \quad (2.27)$$

Gilt Gleichung (2.27), liegen nur reversible Domänenwandschwingungen vor [46], auch wenn $\varepsilon'(E_0)$ und $\varepsilon''(E_0)$ selbst nichtlinear sind. Irreversible Prozesse würden zu stärker anwachsenden dielektrischen Verlusten $\varepsilon''(E_0)$ führen.

Tatsächlich existieren auch ferroelektrische Materialien, deren extrinsisches Verhalten sogar im Bereich mittlerer Lasten knapp unterhalb der Koerzitivfeldstärke oder der Koerzitivspannung vollständig linear und anhysteretisch ist. Aber sowohl die in der Anwendung relevanten PZT-Materialien als auch Bariumtitanat zeigen die im Folgenden besprochenen Domänenkonfigurationsänderungen [47]:

Dielektrische Eigenschaften werden im Vergleich zu den mechanischen und piezoelektrischen

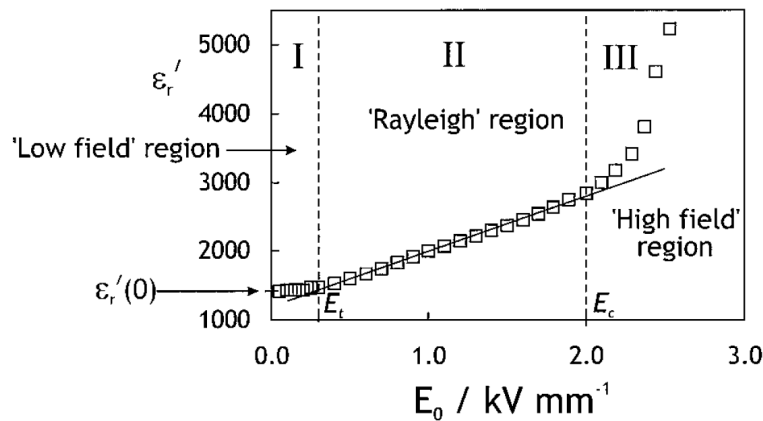


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der relativen Permittivität in Abhängigkeit von der Amplitude des anregenden Wechselfeldes aus [48]; Abgrenzung der drei charakteristischen Bereiche: Der Kleinsignalbereich, der Rayleigh-Bereich und der Großsignalbereich

in der Literatur am häufigsten betrachtet, da sie experimentell einfach zugänglich sind und sollen deshalb hier beispielhaft behandelt werden. Wie bereits angeklungen, kann die relative Permittivität in Abhängigkeit von der Amplitude des anregenden Feldes $\varepsilon'(E_0)$ in drei Bereiche untergliedert werden, wie Abbildung 2.8 zeigt. Im ersten Bereich ist die relative Permittivität konstant, während im zweiten eine lineare und im dritten eine nichtlineare Abhängigkeit besteht [42]. Dies lässt sich für hartdotierte PZT-Keramiken gut erkennen [48], aber in weichdotierten PZT-Keramiken verwischen teilweise die Übergänge.

Im ersten Bereich, dem so genannten Kleinsignalbereich, liegen nur lineare, reversible Prozesse vor und es gelten die linearen Gleichung 2.7 und 2.10. Unterhalb einer Schwellenfeldstärke E_t reicht das elektrische Feld nicht aus irreversible Domänenwandbewegungen anzuregen. Dieses Schwellenfeld liegt je nach Material zwischen 5 V mm^{-1} und 300 V mm^{-1} [49] und ist frequenzunabhängig [44]. Unter dem Einfluss erhöhter Temperatur sinkt die Schwellenfeldstärke, da die Domänenwandbeweglichkeit steigt. Unter einem zusätzlichen konstanten elektrischen Feld steigt sie, da dieses die Domänenkonfiguration stabilisiert [50]. Außerdem ist der Schwellenwert in hartdotierten Keramiken, wie auf Grund der eingeschränkten Domänenwandbeweglichkeit erwartet, um einen Faktor vier höher als in weichdotierten. Das Koerzitivfeld zum Vergleich unterscheidet sich um einen Faktor zwei [44]. Das Schwellenfeld steigt außerdem mit der Alterungszeit, so dass teilweise von einer Linearisierung während des Alterns gesprochen wird [28].

Da die Messungen von ε_{ij} , s_{ij} und d_{ij} oft in diesem Bereich stattfinden, nennt man diese Parameter auch Kleinsignalparameter.

Der zweite Bereich zwischen Schwellenfeldstärke und Koerzitivfeldstärke ist der so genannte Rayleigh-Bereich. Hier finden erste irreversible Prozesse statt, auch wenn das Material keine remanente Polarisation oder Dehnung zeigt. Die Beschreibung des Materialverhaltens in diesem Bereich wurde von Lord Rayleigh im Jahre 1887 ursprünglich für ferromagnetische Materia-

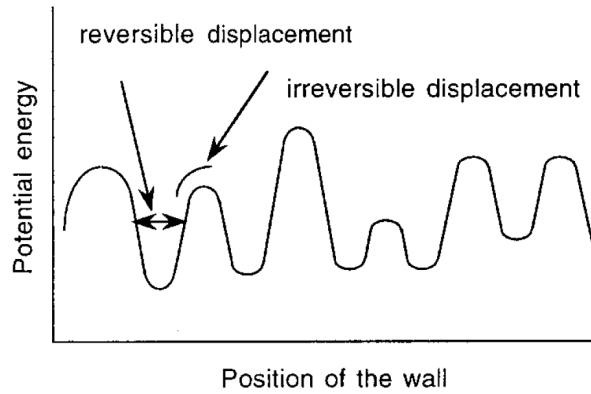


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung des Potentialgebirges; Schwingen innerhalb eines Potentialminimums führt zu reversibler Domänenwandbewegung, der Übergang von einem Potentialminimum zu einem anderen zu irreversibler Domänenwandbewegung

lien entwickelt [51] und gilt, wenn sich der betrachtete Koeffizient m (relative Permittivität, Nachgiebigkeit oder piezoelektrischer Koeffizient) annähernd linear mit der Amplitude F_0 der anregenden Kraft F (elektrisches Feld oder mechanische Spannung) verhält.

$$m = m_0 + \alpha F_0 = \frac{R(F_0)}{F_0} \quad (2.28)$$

$$\Rightarrow R(F_0) = m_0 F_0 + \alpha F_0^2 \quad (2.29)$$

$$R(F) = (m_0 + \alpha F_0) F \pm \frac{\alpha}{2} (F_0^2 - F^2) \quad (2.30)$$

Hier ist α der Rayleigh-Koeffizient und R bezeichnet die Systemantwort (Polarisation oder Dehnung). Die Hysterese wird durch Gleichung (2.30) dargestellt, wobei das '+'-Zeichen den absteigenden und das '-'-Zeichen den aufsteigenden Ast beschreibt. Mit der Annahme, dass an der Spitze der Hysterese $m = m_0$ gilt, ergibt sich die remanente Systemantwort wie folgt.

$$R(F = 0) = \pm \frac{\alpha}{2} F_0^2 \quad (2.31)$$

Der lineare Term in Gleichung (2.30) ist der reversible Anteil der Antwort, während der quadratische Term den irreversiblen Anteil darstellt, der durch den Rayleigh-Koeffizienten bestimmt wird.

Eine physikalische Modellvorstellung zu den Rayleigh-Gleichungen liefert die Bewegung einer einzelnen Domänenwand in einem unregelmäßigen Potentialgebirge, wie schematisch in Abbildung 2.9 gezeigt und wie es zum Beispiel ein Material mit Defekten verursacht. Die reversible, lineare Komponente beschreibt eine Verschiebung innerhalb eines lokalen Potentialminimums und die irreversible, quadratische Komponente rührt von Domänenwandbewegungen her, bei denen die Energie ausreicht um die Potentialbarriere zwischen zwei lokalen Minima zu überschreiten. Das hysteretische Verhalten entsteht durch das Festhalten und Lösen der Wand, während sie von einer zyklischen Kraft getrieben wird [52]. Dieser Ansatz spezifiziert zu keiner Zeit die Art der Domänenwand, so dass jede ferroische Eigenschaft (ferromagnetisch, ferroelektrisch, ferroelastisch), ja sogar beliebige Grenzflächen, wie zum Beispiel Phasengrenzen, mit

diesem Modell beschrieben werden können [53].

Tatsächlich lassen sich experimentelle Ergebnisse an weichdotierten PZT-Keramiken gut mit Hilfe der Rayleigh-Gleichungen beschreiben und der Realteil der relativen Permittivität zeigt die erwartete logarithmische Frequenzabhängigkeit $m_0(\omega)$ des reversiblen und des irreversiblen Anteils [48, 54, 55].

$$m_0(\omega) = \mu_0 + \mu \ln \left(\frac{1}{\omega} \right) \quad (2.32)$$

$$\alpha(\omega) = a_0 + a \ln \left(\frac{1}{\omega} \right) \quad (2.33)$$

Für hartdotiertes PZT-Material führt die Rayleigh-Beschreibung allerdings zu Schwierigkeiten [56]. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Defektverteilung dort nicht – wie für Rayleigh-Verhalten gefordert – zufällig, sondern vielmehr geordnet ist. Abgeschreckte hartdotierte Materialien mit thermisch verteilter Defektstruktur nämlich verhalten sich im Rayleigh-Bereich qualitativ ähnlich wie weichdotierte [57].

Die Ursache von Nichtlinearitäten unterhalb der Koerzitivlast wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Beobachtungen zeigen starke Ähnlichkeiten zwischen elektrischen und mechanischen Nichtlinearitäten. Das legt die Vermutung nahe, dass Bewegungen von Nicht-180°-Domänenwänden die Ursache der Nichtlinearitäten sind, da nur diese Domänenwände sowohl ferroelektrisch, als auch ferroelastisch sind [46, 58, 59]. Dies ist aber nur bedingt richtig. Trotz der Ähnlichkeit ist für weichdotiertes PZT der nichtlineare Beitrag zu ϵ_{33} größer als der zu d_{333} , so dass ein Teil von den rein ferroelektrischen 180°-Domänenwänden herühren muss [60]. Einen weiteren Hinweis auf Nicht-180°-Prozesse als vorherrschende Ursache liefert der Vergleich zweier PZT-Keramiken mit rhomboedrischer und tetragonaler Kristallstruktur. Im rhomboedrischen Material ist auf Grund einer geringeren Gitterverzerrung die Nicht-180°-Domänenwandbeweglichkeit erhöht, die 180°-Beweglichkeit jedoch vergleichbar mit der im tetragonalen Material. Nun weist das rhomboedrische Material größere Werte für ϵ_{33} und d_{333} auf, was darauf schließen lässt, dass diese Parameter von der Nicht-180°-Domänenwandkonfiguration dominiert werden [55, 61]. Ähnliches gilt für den Vergleich von weich- und hartdotierten Materialien. Weichdotierte PZT-Proben, in denen die Nicht-180°-Domänenwandbeweglichkeit erhöht ist, weisen ebenfalls größere relative Permittivitäten und piezoelektrische Koeffizienten auf [59]. Wie bereits in Abschnitt 2.1.3 erwähnt, sind 180°-Domänenwände nur wenige Einheitszellen breit, so dass möglicherweise speziell Lasten unterhalb der Koerzitivfeldstärke oder Koerzitivspannung die 180°-Domänenwandkonfiguration auf Grund des steilen Potentialtopfs nicht verändern können [60]. Dagegen sprechen Ergebnisse an dünnen Filmen mit kleinen Korngrößen. Dort liegt nur eine geringe Nicht-180°-Domänenwandkonzentration vor und diese werden zudem stark festgehalten. Trotzdem beträgt der nichtlineare Beitrag bei Raumtemperatur 25 - 50% und muss weitere Ursachen besitzen [62]. Ein entsprechendes Modell beschreibt dort beobachtetes Rayleighverhalten ausschließlich mit 180°-Domänenwandbewegung [63].

Schließlich gibt es noch den dritten Bereich, den Großsignalbereich, in dem $\epsilon'(E_0)$ einen nicht-linearen Zusammenhang aufweist. Hier liefert das Preisach-Modell eine Beschreibungsmöglichkeit, das im Jahre 1935 von Preisach entwickelt [64] und 1960 erstmals für Ferroelektrika angewandt wurde [53].

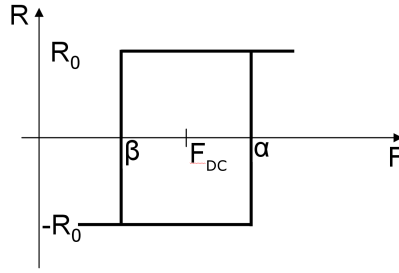


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung eines Hysterons

In diesem Modell entsteht ein hysteretisches System aus der Überlagerung vieler Schalteinheiten, so genannter Hysterone (Abb. 2.10), die jeweils genau zwei Zustände, R_0 und $-R_0$, aufweisen können. Ein Hysteron schaltet, wenn die externe Kraft von kleinen Kräften her kommend den Wert α überschreitet beziehungsweise wenn die externe Kraft von hohen Kräften her kommend den Wert β unterschreitet. Die Verteilung dieser Werte für die unterschiedlichen Hysterone $f(\alpha, \beta)$ nennt man die Preisachdichte. Sie ist normiert, da es nur eine endliche Anzahl an Hysteronen gibt und jedes Hysteron bei einer ausreichenden Kraft F_{max} schaltet.

$$\int_{-F_{max}}^{F_{max}} \int_{-F_{max}}^{\alpha} f(\alpha, \beta) d\alpha d\beta = 1 \quad (2.34)$$

An Stelle von α und β wird die Preisachdichte auch oft mit Hilfe einer Koerzitivlast $F_c = \frac{\alpha - \beta}{2}$ und einer zusätzlichen konstanten Last $F_{konst} = \frac{\alpha + \beta}{2}$ ausgedrückt. Mit $f(F_c, F_{konst}) = konst.$ erhält man aus dem Preisach-Modell die Rayleigh-Gleichungen. Genau wie bei diesen handelt es sich um ein rein mathematisches Modell, das keine physikalischen Eigenschaften, zum Beispiel kinematische Effekte, berücksichtigt. Experimentell beobachtete Abhängigkeiten von Frequenz und Temperatur werden nicht beschrieben. Außerdem kann man auch im dritten Bereich – zumindest für ungepolte Proben – von einer Linearisierung während des Alterns sprechen, da die Hysterese stark eingeschnürt wird [65].

2.3.2 180°-Prozesse

In der Literatur nicht eindeutig geklärt bleibt die Frage, wie 180°-Prozesse ablaufen. Einerseits besteht die Möglichkeit, dass die Spontanpolarisation direkt um 180° schaltet. Andererseits kann man sich eine Reorientierung über zwei Nicht-180°-Prozesse vorstellen. Bereits 1976 wurde beobachtet, dass sich die Depolarisation durch eine in Polungsrichtung anliegende mechanische Druckspannung σ_{33} und durch ein zur Polungsrichtung antiparalleles elektrisches Feld $-E_3$ bei steigender Last zu Beginn ähnlich verhält. Für größere Lasten aber bleibt die Polarisation unter Druckspannung konstant, während sie unter Feld mit veränderter Steigung weiter absinkt. Dies lässt vermuten, dass an Stelle eines 180°-Schaltvorgangs unter dem Einfluss des antiparallelen Feldes zwei Nicht-180°-Schaltvorgänge stattfinden, wobei der erste vergleichbar unter mechanischer Druckspannung beobachtet wird [66]. Dass es an Stelle eines 180°-Vorgangs zu zwei Nicht-180°-Vorgängen kommt, wird auch von Finite Elemente (FE) Simulationen vorausgesagt [67, 68]. Röntgen- und Neutronenbeugungsanalysen konkretisieren diese Vermutung und zeigen, dass in PZT-Keramiken ein Anteil von etwa 80 % der 180°-Prozesse über zwei Nicht-180°-Prozesse abläuft [69, 70, 71]. Anders ist dies für einkristallinen Einkristalle, da hier die

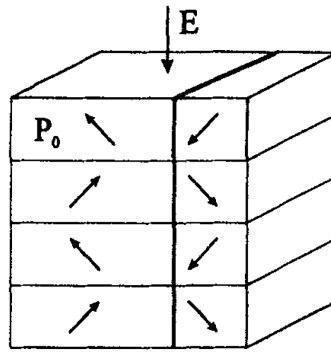


Abbildung 2.11: Schematische Darstellung der Domänenwandkonfiguration für das Modell aus [73], das 180°-Reorientierung über die Bewegung einer Nicht-180°-Domänenwand erklärt

interne Spannungsverteilung eine andere ist und Nicht-180°-Schalten zu hohen internen Verspannungen führt, so dass 180°-Schalten energetisch stark bevorzugt ist [72].

In [19] wird vorgeschlagen, dass die 180°-Reorientierung von dem Zustand der Probe abhängt. Regt man eine zunächst ungepolte Probe elektrisch an und betrachtet den Schaltstrom, so zeigt sich für den positiven Anteil des elektrischen Feldes ein ausgeprägtes Strommaximum bei der Koerzitivfeldstärke. Im negativen Anteil verschiebt sich die Koerzitivfeldstärke zu höheren Werten und bei der geänderten Koerzitivfeldstärke entwickelt sich ein Doppelmaximum im Schaltstrom, das bei erneutem Zyklisieren auch in positiver Richtung auftritt. Daraus wird geschlossen, dass innerhalb des ersten Polungsvorgangs, in dem vor allem 180°-Schalten stattfindet, durch Nicht-180°-Schalten interne Spannungen aufgebaut werden, die im Folgenden zwei Nicht-180°-Prozesse energetisch gegenüber einem 180°-Prozess begünstigen. Vergleichbare Doppelmaxima in einer hartdotierten Probe lassen sich auf Alterungseffekte zurückführen und verschwinden bei ausreichender Zyklisierung [29].

Einen interessanten, wenn auch nicht weiter verfolgten Ansatz beinhaltet ein Modell aus dem Jahre 1997, das 180°-Reorientierung mit der Bewegung einer einzigen Nicht-180°-Domänenwand aber einer speziellen Domänenkonfiguration erklärt [73]. Die Idee ist in Abbildung 2.11 skizziert.

2.3.3 Die Dynamik der Domänenkonfigurationsänderungen

Dynamik der Polarisationsänderung unter konstantem elektrischen Feld

Im Gegensatz zu beispielsweise der intrinsischen Gitterdehnung ist die Änderung der Domänenkonfiguration stark dynamisch. Als Ursache werden zwei Prozesse mit verschiedener Zeitabhängigkeit unterschieden: Die Entstehung neuer Domänen und die Bewegung bestehender Domänenwände. Dabei wird die Polarisationsantwort eines Ferroelektrikums auf ein elektrisches Feld je nach Feldstärke E von einem der beiden Prozesse dominiert [74, 75]. Zur Charakterisierung wird ein konstantes elektrische Feld möglichst instantan aufgebracht und die Relaxationszeit τ , das ist die Zeit bis der Schaltstrom der Probe abgeklungen ist, für die Beschreibung der Dynamik verwendet. Bei niedrigen elektrischen Feldern ist die Dynamik von Nukleationsprozessen dominiert und es wird beobachtet, dass die Relaxationszeit reziprok-exponentiell von der elek-

trischen Feldstärke abhängt. Für große Feldstärken ist der Nukleationsprozess sehr schnell und es stehen ausreichend Nuklei zur Verfügung, so dass die Domänenwandbeweglichkeit zur limitierenden Größe wird. Zwischen der Relaxationszeit und dem elektrischen Feld besteht ein reziprok-linearer Zusammenhang.

Zur mathematischen Beschreibung der Polarisationsdynamik kann das Kolmogorov-Avrami-Modell verwendet werden, das ursprünglich für die Beschreibung der Kristallisationskinetik in Metallen entwickelt [76] und erstmals 1971 von Ishibashi auf Schaltprozesse in Ferroelektrika angewendet wurde [77]. Es beschreibt die Umwandlung eines Mediums mittels Domänennukleation und Domänenwachstum unter der Annahme, dass die durchschnittliche Größe der einzelnen umgewandelten Regionen oder Domänen klein ist im Vergleich zu der gesamten Probengröße. Die Nukleationswahrscheinlichkeit $R(t_R)$ wird als räumlich konstant angenommen, wobei t_R der Zeitpunkt einer Nukleation ist, und ein einmal entstandener Nukleus wächst mit einer konstanten Geschwindigkeit v . Das Volumen einer umgewandelten Domäne entsteht symmetrisch um den Nukleationsort r_0 und lässt sich abhängig von der Beobachtungszeit t und dem Nukleationszeitpunkt wie folgt angeben.

$$V(r_0, t, t_R) = c(r_0 + v(t - t_R))^n \quad (2.35)$$

Hier ist n die Dimension der Domäne und c die dimensionsabhängige Formkonstante (für $n = 1, 2$ und 3 ist $c = 2, \pi$ und $\frac{4}{3}\pi$). Umgekehrt befindet sich aber auch ein beliebiger Punkt P nur dann nach der Zeit t in einer bereits umgewandelten Region, wenn um diesen Punkt innerhalb des Volumens $V(P, t, t_R)$ in der Zeit t zum Zeitpunkt t_R ein Nukleus entstanden ist. Der Volumenanteil der umgewandelten Phase nach der Zeit t ist wie folgt gegeben.

$$q(t, t_R) = R(t_R) \cdot V(t, t_R) \cdot t \quad (2.36)$$

Für spätere mathematische Umformungen ist es einfacher, an Stelle des umgewandelten Volumenanteils, den nicht-umgewandelten Volumenanteil $Q(t, t_R) = 1 - q(t, t_R)$ zu betrachten. Außerdem wird die Zeit t in eine Anzahl von j Zeitintervallen Δt aufgespalten, wobei der Nukleationszeitpunkt nur mit einer Genauigkeit von Δt angegeben wird.

$$Q(j) = \prod_{i=0}^j [1 - R(i\Delta t) \cdot V(j\Delta t, i\Delta t) \cdot j\Delta t] \quad (2.37)$$

Unter der oben gemachten Annahme, dass die umgewandelten Regionen vergleichsweise klein sind, kann dieses Produkt mit $-\ln(1 - x) \approx x$ für $x \approx 0$ in eine Summe transformiert werden.

$$Q(j) = \exp \left[- \sum_{i=0}^j [R(i\Delta t) \cdot V(j\Delta t, i\Delta t) \cdot j\Delta t] \right] \quad (2.38)$$

Für die weitere mathematische Beschreibung werden zwei Fälle unterschieden: Im ersten Fall (a) wird die Dynamik von Nukleationsprozessen dominiert, die mit einer konstanten Nukleationsrate $R \neq f(t)$ stattfinden. Im zweiten Fall (b) liegen zu Beginn statistisch verteilte Nuklei mit einer Nukleationsdichte B vor und die Dynamik wird von der Wachstumsgeschwindigkeit

bestimmt. Es gilt $t_R = 0$. Für $j \rightarrow \infty$ lässt sich der nicht-umgewandelte Volumenanteil für beide Fälle wie folgt berechnen.

$$\begin{aligned} (a) \quad Q(t) &= \exp \left[- \int_0^t (R(t_R) \cdot V(t, t_R)) dt_R \right] = \exp \left[- \frac{n}{n+1} \cdot R c v^n t^{n+1} \right] \\ &= e^{-\left(\frac{t}{\tau_a}\right)^{n+1}} \end{aligned} \quad (2.39)$$

$$\text{mit der Relaxationszeit: } \tau_a(E) = \tau_0 e^{\frac{E_\alpha}{E}}$$

$$\begin{aligned} (b) \quad Q(t) &= \exp [-B \cdot V(t, 0)] = \exp [-B c v^n t^n] \\ &= e^{-\left(\frac{t}{\tau_b}\right)^n} \end{aligned} \quad (2.40)$$

$$\text{mit der Relaxationszeit: } \tau_b(E) = \tau_0 \frac{1}{E}$$

Hier ist E_α ein nicht näher definiertes Aktivierungsfeld und τ_0 eine für das System charakteristische Zeitkonstante. Die Polarisation der Probe ist jederzeit proportional zum bereits umgewandelten Volumenanteil.

$$P(t) \propto 1 - Q(t) \quad (2.41)$$

Dynamik der ferroelektrischen Polarisationshysterese

Alle vorangegangenen Überlegungen beziehen sich auf die Dynamik unter einem konstanten, instantan aufgebrachten Feld. Bei der Messung der ferroelektrischen Polarisationshysterese weist das elektrische Feld jedoch eine eigene Zeitabhängigkeit auf, die über die Anregungsfrequenz f beschrieben werden kann. Der Einfachheit halber wird im Folgenden nur das Viertel der Hysterese betrachtet, in dem das elektrische Feld von null auf seinen positiven Maximalwert E_0 erhöht wird.

$$E(t) = 4 E_0 f t \quad (2.42)$$

Die Polarisation ist in diesem Fall nicht nur explizit sondern auch implizit von der Zeit abhängig und an Stelle der zeitabhängigen Polarisation wird die frequenzabhängige Koerzitivfeldstärke zur Beschreibung der Systemdynamik herangezogen. Um einen entsprechenden Zusammenhang zwischen der Frequenz und der Koerzitivfeldstärke herzuleiten, nutzt man die Definition der Koerzitivfeldstärke als Wendepunkt der Polarisationshysterese. Gleichzeitig ist die Koerzitivfeldstärke über Gleichung 2.42 mit einer kritischen Zeit t_c verknüpft und der Ausdruck $\frac{d(1-Q(t))}{dt} \big|_{t=t_c}$ muss zur Zeit t_c maximal werden.

Im nukleationslimitierten Fall (a) führt dieser Ansatz im Allgemeinen zu einem analytisch nicht lösbarer Gleichungssatz. Eine Abschätzung erhält man über die Annahme, dass an der Koerzitivfeldstärke maximal die Hälfte der Probe umgewandelt ist und $0 \leq 1 - Q(t_c) \leq 0,5$ gilt.

$$0 \leq \frac{t_c}{\tau_a(E_c)} = \frac{E_c}{4 E_0 f \tau_0} \cdot e^{-\left(\frac{E_\alpha}{E_c}\right)} \lesssim 0,7 \quad (2.43)$$

Da das Koerzitivfeld in Ungleichung 2.43 vor allem durch den Exponentialterm bestimmt wird, werden die Grenzen durch ihren Mittelwert ersetzt. Außerdem wird ohne Beschränkung der Allgemeinheit der Spezialfall $E_0 = 2 E_c$ betrachtet.

$$\frac{1}{E_c} = \frac{\ln(2,8 f \tau_0)}{-E_\alpha} \quad (2.44)$$

Man erhält einen reziprok-logarithmischen Zusammenhang (Gl. 2.44) der auch experimentell an BaTiO₃-Einkristallen bestätigt werden kann (Abb. 2.12) [78].

Wendet man sich dem von der Wachstumsgeschwindigkeit dominierten Fall (b) zu, so muss die

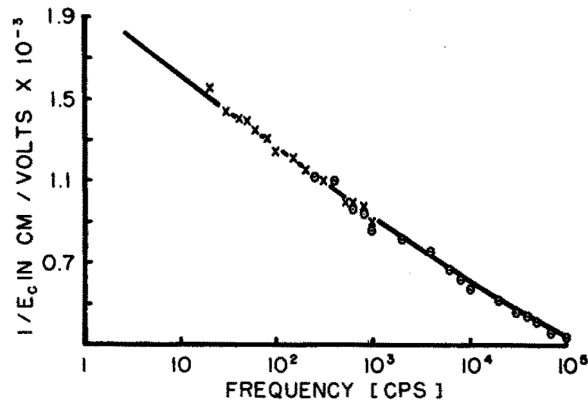


FIG. 1. Frequency dependence of reciprocal coercive field E_c for sinusoidal waves. The cross points represent data obtained with continuous waves, the circles represent data obtained with pulsed sine waves.

Abbildung 2.12: Reziprok logarithmische Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke in BT-Einkristallen aus [78]

Annahme zur konstanten Wachstumsgeschwindigkeit korrigiert werden. Ein linear ansteigendes elektrisches Feld führt vielmehr zu einem konstant beschleunigten Wachstum $v = a \cdot t$. Damit ändert sich Gleichung 2.40 wie folgt.

$$Q(t) = \exp[-B c \cdot a^n t^n t^n] = e^{-\left(\frac{t^2}{\tau_b}\right)^n} \quad (2.45)$$

Dabei handelt es sich bei der Relaxationszeit τ_b hier um eine für das System charakteristische Zeitkonstante. Ein alternativer Ansatz, der an Stelle des beschleunigten Wachstums eine zeitabhängige Relaxationszeit $\tau_b = \frac{\tau_0}{4 E_0 f t}$ betrachtet, führt letztlich zum selben Ergebnis.

$$0 = \frac{d^2(1 - Q(t))}{dt^2} \Big|_{t=t_c} = \frac{2n}{\tau_b^n} \cdot e^{-\left(\frac{t_c^{2n}}{\tau_b^n}\right)} \cdot \left[(2n-1) t_c^{2n-2} - \frac{2n}{\tau_b^n} \cdot t_c^{4n-2} \right] \quad (2.46)$$

Eine Domäne der Dimension $n = 1$ wächst streifenförmig in nur eine Richtung. Eine Domäne der Dimension $n = 2$ könnte beispielsweise kreisförmig in zwei Richtungen wachsen, während eine

Domäne der Dimension $n = 3$ eine sphärische Region sein könnte, die in alle Raumrichtungen wächst (Abb. 2.13). Gleichung 2.46 hat für die verschiedenen Dimensionen folgende Lösungen.

$$t_c = \left(\frac{5}{6}\right)^{\frac{1}{6}} \tau_b^{\frac{1}{2}} \text{ für } n = 3 \quad (2.47)$$

$$t_c = \left(\frac{3}{4}\right)^{\frac{1}{4}} \tau_b^{\frac{1}{2}} \text{ für } n = 2 \quad (2.48)$$

$$t_c = \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{1}{2}} \tau_b^{\frac{1}{2}} \text{ für } n = 1 \quad (2.49)$$

$$(2.50)$$

Unabhängig von n ergibt sich also $t_c \propto \tau_b^{\frac{1}{2}}$ und daraus ergibt sich folgender Zusammenhang für die Koerzitivfeldstärke.

$$E_c \propto f^{\frac{1}{2}} \quad (2.51)$$

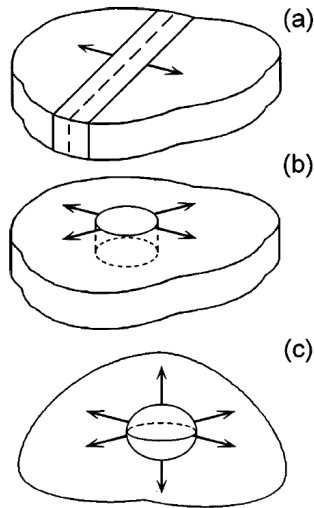


FIG. 2. Scheme demonstrating the variants of domain growth dimensionality: (a) the growth of the lamella domains in finite media ($n=1$), (b) the growth of cylinder domains in finite media ($n=2$), (c) the growth in the bulk ($n=3$).

Abbildung 2.13: Schematische Darstellung der Domänendimension für das Kolmogorov-Avrami-Modell aus [76]

2.4 Modelle zur Beschreibung des ferroelektrisch-ferroelastischen Materialverhaltens

Prinzipiell finden sich in der Literatur drei Möglichkeiten ferroelektrisch-ferroelastisches Materialverhalten zu beschreiben. So genannte phänomenologische Modelle, wie zum Beispiel das Rayleigh-Modell, versuchen beobachtetes Verhalten zu erfassen, ohne den genauen physikalischen Ursprung zu berücksichtigen. Sie zeichnen sich vor allem dadurch aus, dass sie leicht zu handhaben sind und Voraussagen über das Materialverhalten ohne größere Rechenleistung ermöglichen.

Mikromechanische Modelle setzen physikalische Grundgleichungen für kleine Volumenelemente des Materials an und errechnen daraus die makroskopischen Materialgrößen als Mittelwerte. Hierbei können Probleme auf Grund der unterschiedlichen Längenskalen auftreten. Für die Beschreibung von ferroelektrisch-ferroelastischem Verhalten ist diese Problematik noch verstärkt, da es mit der Einheitszelle in einer Domäne, der Domäne in einem Einkristall und dem einkristallinen Korn in einer polykristallinen Keramik mehrere Möglichkeiten gibt kleine Volumenelemente zu wählen.

So genannte Zustandsfeld-Modelle vernachlässigen hingegen die konkrete Kristallstruktur und beschreiben Phasenübergänge im Kontinuum, speziell die Konfigurationsänderung von Grenzflächen. Im Fall des ferroelektrisch-ferroelastischen Materialverhaltens handelt es sich bei diesen Grenzflächen um Domänenwände. Komplexe Randbedingungen werden durch partielle Differentialgleichungen in einen Ordnungsparameter überführt, der innerhalb des Grenzübergangs seinen Wert beispielsweise von +1 nach -1 ändert. Der Wert des Ordnungsparameters ist orts- und zeitabhängig. Er wird in Ort und Zeit diskretisiert und in seiner Gesamtheit als Zustandsfeld bezeichnet. Externe Einflüsse wie elektrische Felder oder mechanische Spannungen können als zusätzliche Randbedingungen integriert werden.

2.4.1 Phänomenologische Modelle

Der vielleicht erste Versuch, die elektromechanisch gekoppelten Eigenschaften von Piezoelektrika phänomenologisch zu modellieren, stammt von Chen aus den Jahren 1979 bis 1981 und bestimmt Zustandsgleichungen für die anregende mechanische Spannung und die Polarisierung. Dabei dienen die Dehnung, das anregende elektrische Feld sowie die Anzahl an parallel und senkrecht zum Feld ausgerichteten mikroskopischen Dipolen als interne Variablen [79, 80, 81]. Die Idee wird 1988 um die Basis der phänomenologischen Thermodynamik unter Verwendung der freien Energie erweitert [82, 83, 84, 85]. Dazu werden Polarisations- und Dehnungsänderung in einen reversiblen und einen irreversiblen Anteil aufgespalten, wobei der irreversible Anteil den remanenten Werten für Polarisierung und Dehnung entspricht. Obwohl diese Trennung in das Konzept der Thermodynamik passt, ist die experimentelle Definition eines reversiblen und irreversiblen Anteils problematisch und die Verwendung innerhalb dieses Modells zu restriktiv. Eine weitere Fortführung der phänomenologischen Grundidee von Kamlah et al. verwendet an Stelle des thermodynamischen Rahmens Entwicklungsgleichungen und fügt die remanenten Werte für Polarisierung und Dehnung als interne Variable hinzu [86]. Das zuerst eindimensionale Modell wird auf den dreidimensionalen Fall erweitert und auf Grund der einfach gehaltenen Formulierung in FE Simulationen implementiert [87].

Ein anderes Modell nutzt ein Schaltkriterium vergleichbar mit der Grenze für plastisches Fließen und einen kinematischen Erhärtungsmechanismus. Im Raum, der von mechanischer Spannung

und elektrischem Feld aufgespannt wird, gibt es eine so genannte Fließfläche oder besser Schaltfläche. Eine Änderung der remanenten Polarisation und Dehnung tritt nur dann ein, wenn der Belastungspunkt auf dieser Fläche liegt [88]. Ein vergleichbarer, aber frequenzabhängiger Ansatz beschreibt die Rotation eines gepolten Zustandes mit Hilfe der mikroskopisch gemittelten Energiefreisetzungsdichte. Als interne Variablen dienen hier der Volumenanteil an Domänen, deren Polarisationsrichtung innerhalb eines 45° Kegels um die makroskopische Polarisationsrichtung liegt, und die auf diese Achse projizierte Nettopolarisation [89]. Auf der Basis dieser beiden Modelle entsteht die erste vollständige, phänomenologische, multiaxiale Beschreibung der ferroelektrischen und ferroelastischen Hysterese unter nichtlinear gekoppelter mechanischer und elektrischer Belastung von Landis [90]. Es ist schwierig multiaxiale Modelle zu überprüfen, da nur sehr wenig experimentelle, multiaxiale Daten vorliegen [91, 92]

Allgemein liefern phänomenologische Modelle oft unrealistische Werte für die remanente Polarisation oder Dehnung, da sie zunächst keine Sättigungsbedingung beinhalten. Diese kann beispielsweise aus einem mikromechanischen Modell entnommen werden [93].

2.4.2 Mikromechanische Modelle

Ausgangspunkt für viele mikromechanische Überlegungen ist ein Modell von Hwang et al. aus dem Jahre 1995 [94]. Als mikroskopische Volumeneinheit werden 10.000 isotrope, jeweils ein-domänige ferroelektrische Körner mit tetragonaler Symmetrie betrachtet. Zu Beginn ist die Orientierung dieser Körner statistisch verteilt. Jedes Korn wird mit Hilfe eines auf sechs mögliche Zustände erweiterten Preisachmodells beschrieben und unterliegt nur der anregenden externen Last (Reuss-Näherung). Wechselwirkungen zwischen den Körnern werden also nicht berücksichtigt. Die externe Last wird nun schrittweise erhöht und für jeden Schritt wird die Änderung der Energie errechnet, die mit jedem potentiellen Schaltvorgang verbunden ist. Überschreitet diese eine kritischen Schwelle, findet der zugehörigen Schaltvorgang statt und die Mittelwerte von makroskopischer Polarisation und Dehnung werden neu gebildet.

$$E_i \Delta P_i + \sigma_{jk} \Delta S_{jk} \geq 2 P_s E_c \quad (2.52)$$

Als kritische Energieschwelle wird die elektrische Arbeit gewählt, die benötigt wird, um die Spontanpolarisation eines Kornes um 180° zu schalten.

Betrachtet man eine Superposition dieses Modells mit den linearen elektrischen, mechanischen und piezoelektrischen Eigenschaften, ergibt sich zumindest eine qualitative Beschreibung der ferroelektrischen und ferroelastischen Hysteresen (Abb. 2.14). Für die Beschreibung der ferroelektrischen Polarisationshysterese sind zwar die Schaltüberlegungen ausreichend, aber für die Beschreibung der Schmetterlingshysterese ist die Superposition nötig [95].

Zu diesem Modell finden sich in der Literatur viele Erweiterungen beispielsweise auf eine rhomboedrische Kristallstruktur [96] oder um eine Temperaturabhängigkeit [97].

Eine Schwierigkeit des Modells ist die gleichermaßen für 180° - als auch für Nicht- 180° -Prozesse angenommene Energieschwelle. Mittels zwei verschiedener Energieschwellen lassen sich zusätzlich die stark negativen Werte der ferroelektrischen Dehnungshysterese sowie die ferroelektrischen Hysteresen unter konstanter Druckspannung modellieren [98]. Die Wahl der Energieschwellen bleibt aber problematisch, da diese experimentell kaum zugänglich sind. In Weiterentwicklungen werden Schaltkriterien verwendet, die über die freie Enthalpie oder die Differenz

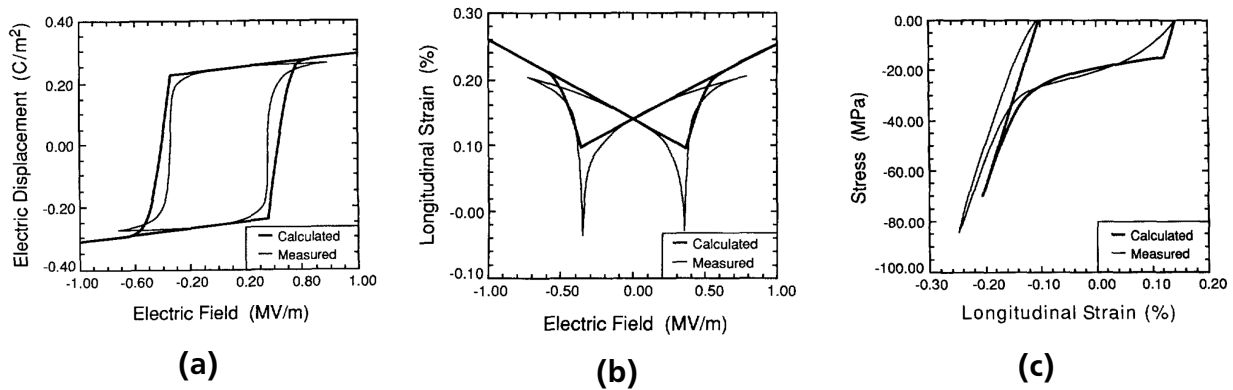


Abbildung 2.14: Vergleich der experimentell ermittelten und der auf Grundlage des Schaltkriteriums theoretisch berechneten ferroelektrischen und ferroelastischen Hysteresen aus [94]

in der potentiellen Energie definiert sind [99, 100].

Das schwerwiegendere Problem des Modells ist jedoch die Vernachlässigung der Wechselwirkung zwischen den Körnern. Um solche intergranularen Wechselwirkungen zu berücksichtigen, gibt es zwei Ansätze. Die Eshelby-Theorie beschreibt den Einfluss einer homogenen, umgebenden Matrix auf einen – der Einfachheit halber meist sphärisch angenommenen – Einschluss [101, 102, 103, 104]. Eine weitere Möglichkeit, intergranulare Wechselwirkung zu betrachten, bietet die Finite-Element (FE) Methode [105, 106, 107, 108, 109].

Bis zu diesem Punkt wurde ein eindomäniges Modellkorn betrachtet, das bei Erfüllung eines bestimmten Schaltkriteriums unmittelbar und vollständig schaltet. In der physikalischen Realität besitzt ein ferroelektrisches Korn aber eine komplexe Domänenkonfiguration und bei einem Schaltvorgang wird diese Anordnung durch Nukleation und Domänenwandbewegung verändert. Um dem gerecht zu werden, betrachtet ein Modell von Huo et al. aus dem Bereich der Kontinuumsmechanik an Stelle von eindomänigen Körnern jedes Korn als Mischung aus sechs möglichen Orientierungen, deren Volumenanteile als interne Variablen im Rahmen der irreversiblen Thermodynamik eingefügt werden [110, 111]. Alternativ kann der Schaltvorgang mit Transformationen von Kristallsystemen – analog zu Gleitvorgängen bei der plastischen Verformung – beschrieben werden [112, 113, 114]. Auch hier gilt das Schaltkriterium aus Gleichung 2.52, denn eine solche Transformation findet nur statt, wenn die im System dissipierte Energie einen kritischen Wert übersteigt.

Während man für phänomenologische Modelle gemessene Materialparameter direkt als Basis für die Simulation nutzen kann, erhält man die Startwerte für mikroskopische Modelle nur durch eine Anpassung an reale Hysteresen, so dass nur qualitative Voraussagen möglich sind [115].

2.4.3 Zustandsfeld-Modelle

Zustandsfeld-Modelle, die im Gegensatz zu den mikromechanischen Modellen exakte Domänenwandkonfigurationen berücksichtigen, bieten eine gute Möglichkeit beispielsweise den Einfluss von Rissen, elektrodierten Oberflächen oder von der ferroelektrisch-ferroelastischen Kopplung auf das Schaltverhalten zu studieren [116, 117, 118]. Gleichzeitig kann man den Einfluss von

Defekten und depolarisierenden Feldern, die Viskosität des Materials oder die Domänenstruktur eines Einkristalles simulieren [119, 120].

Dabei wird jedoch immer nur ein mikroskopischer Teilbereich der Probe betrachtet. Die Beschreibung der gesamten Probe mit ihrer polykristallinen, polydomänigen Mikrostruktur ist hinsichtlich des Rechenaufwands selbst für ein zweidimensionales Modell nicht möglich. Man kann jedoch das eigentlich für den mikroskopischen Bereich konzipierte Zustandsfeld-Modell auch auf makroskopisches Verhalten anwenden [121].

3 Experimentelle Methoden

3.1 Verwendete Proben

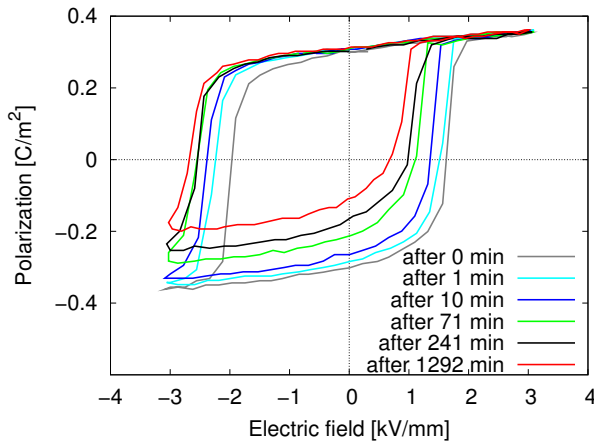
3.1.1 Materialien

In ferroelektrischen Materialien mit einer Perovskit-Struktur ist die Polarisierung der Einheitszelle immer mit einer mechanischen Dehnung verknüpft und diese Materialien verhalten sich meist auch ferroelastisch. Folglich erfordert die Untersuchung des ferroelektrisch-ferroelastischen Schaltverhaltens keine speziell entwickelten Materialien, sondern kann an dem kommerziell verbreiteten und leicht verfügbaren Ferroelektrikum Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) durchgeführt werden. Im Rahmen dieser Arbeit finden zwei unterschiedlich dotierte PZT-Materialien der Firma PI Ceramics Verwendung. Die mit Nickel und Antimon dotierte Keramik $\text{Pb}_{0,99}[\text{Zr}_{0,45}\text{Ti}_{0,47}(\text{Ni}_{0,33}\text{Sb}_{0,67})_{0,08}]_{1,00}\text{O}_3$ wird im Folgenden als PIC 151 bezeichnet; die mit Mangan, Antimon und Niob dotierte Keramik $\text{Pb}_{1,00}[\text{Zr}_{0,47}\text{Ti}_{0,48}(\text{Mn}_{0,33}\text{Sb}_{0,32}\text{Nb}_{0,33})_{0,05}]_{1,00}\text{O}_3$ als PIC 181.

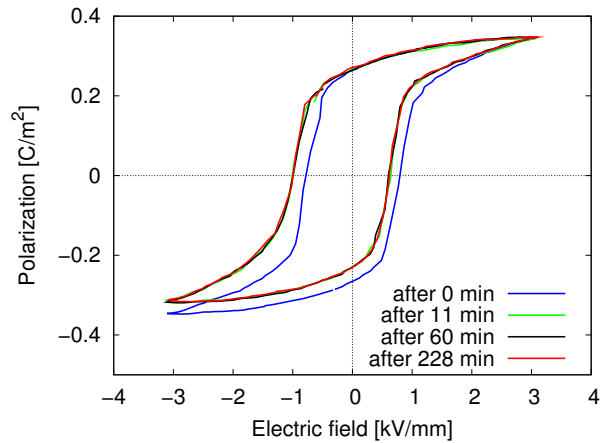
Beide Materialien liegen mit einem prozentualen Titananteil von 49 % beziehungsweise 51 % auf der tetragonalen Seite des Phasendiagramms, jedoch in der Nähe der morphotropen Zusammensetzung. Im Rahmen der verwendeten Versuchsanordnungen sind beide Materialien nicht leitfähig.

Bezüglich der Dotierung handelt es sich in beiden Materialien weder um eine eindeutige Akzeptordotierung noch um eine eindeutige Donordotierung. Vielmehr sind die Materialien für spezielle Anwendungen entwickelt und ihre Kenndaten durch Zugabe von unterschiedlichen Dotierungionen eingestellt. Nickel als Dotierung ion kommt in einem zwei-valenten Oxidationszustand Ni^{2+} mit 83 pm Ionenradius oder seltener als Ni^{3+} mit 72 pm Ionenradius vor. Es besteht also die Möglichkeit, dass Nickel Blei isovalent ersetzt oder auf dem Zirkon-Titan-Platz als Akzeptorion vorliegt. Unter Berücksichtigung der Ionenradien von Pb^{2+} (120 pm), Zr^{4+} (79 pm) und Ti^{4+} (68 pm) ist Letzteres wahrscheinlicher. Auch Antimon dient in PZT in seinem gebräuchlichsten drei-valenten Oxidationszustand Sb^{3+} häufig als Akzeptordotierung. Im Fall von PIC 151 ist es jedoch möglich, dass Antimon im selteneren, fünf-valenten Oxidationszustand Sb^{5+} vorliegt, da PIC 151 viele charakteristischen Eigenschaften einer weichdotierten Zusammensetzung (Abschnitt 2.2.3) zeigt, beispielsweise eine gelbliche Farbe und mit 500 pC N^{-1} einen vergleichsweise hohen piezoelektrischen Koeffizienten in Polungsrichtung. Die Ionenradien von 89 pm und 63 pm für Sb^{3+} und Sb^{5+} erlauben beide Möglichkeiten und im Folgenden wird davon ausgegangen, dass es sich bei PIC 151 um ein codotiertes Material handelt dessen Eigenschaften von einer Donordotierung dominiert sind.

Ähnlich wie Nickel kann Mn^{2+} isovalent für Blei oder als Akzeptordotierung für Zirkon-Titan eingebaut werden, wobei der Ionenradius von 91 pm hier keinen weiteren Hinweis gibt. Niob als Dotierung ion tritt in einem fünf-valenten Oxidationszustand Nb^{5+} mit einem Ionenradius von 69 pm oder seltener als Nb^{3+} mit einem Ionenradius von 62 pm auf. Im Gegensatz zu



(a) 50 °C



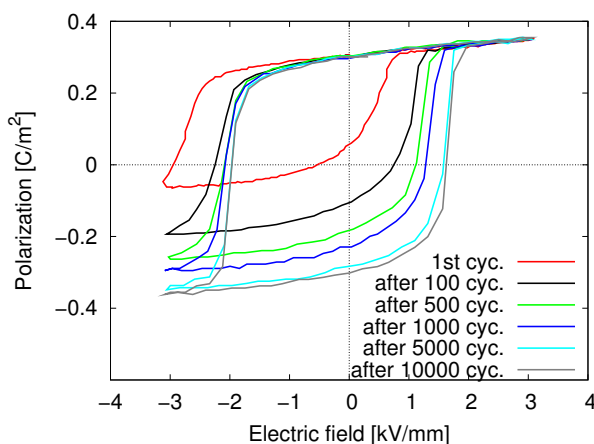
(b) 250 °C

Abbildung 3.1: Alterungsverhalten von PIC 181 dargestellt an Hand der ferroelektrischen Polarisationshysterese bei unterschiedlichen Temperaturen

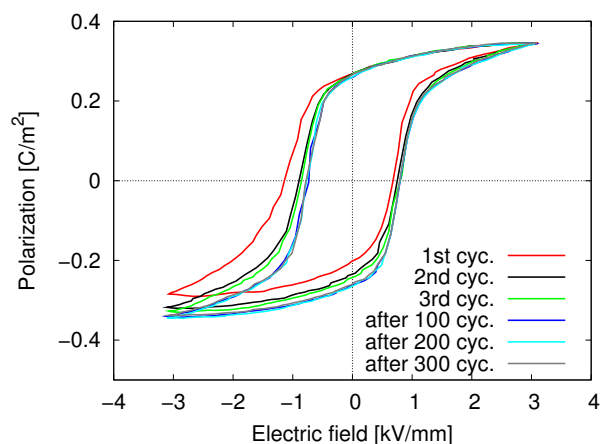
PIC 151 zeigt PIC 181 viele charakteristischen Eigenschaften einer hartdotierten Keramik. Mit 2 kV mm^{-1} besitzt es ein sogar im Vergleich mit anderen akzeptordotierten Keramiken hohes Koerzitivfeld. Zudem ist PIC 181 von grau-schwarzer Farbe und altert deutlich (Abb. 3.1). Im Rahmen der Diplomarbeit von Tobias Adler [31] konnte gezeigt werden, dass sehr wahrscheinlich sowohl Mangan als auch Antimon und Niob in PIC 181 als Akzeptordotierungsionen vorliegen und das Material ausschließlich hartdotiert ist.

Wird im Folgenden ungealtertes PIC 181 untersucht, so werden die Proben bei einer Temperatur von 250 °C durch Zyklisierung entaltert, das heißt einem zyklischen elektrischen Feld mit einer Amplitude von $\pm 3 \text{ kV mm}^{-1}$ und einer Frequenz von 1 Hz ausgesetzt. Dabei ist die Probe bereits nach 100 Zyklen vollständig entaltert (Abb. 3.2). Meistens jedoch werden Proben verwendet, die entweder im ungepolten oder im vollständig gepolten Zustand für mehrere Tage gealtert waren.

Abbildung 3.3 zeigt Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen an PIC 181. Es handelt sich um



(a) 50 °C



(b) 250 °C

Abbildung 3.2: Entalterung durch elektrische Zyklisierung von PIC 181 bei unterschiedlichen Temperaturen

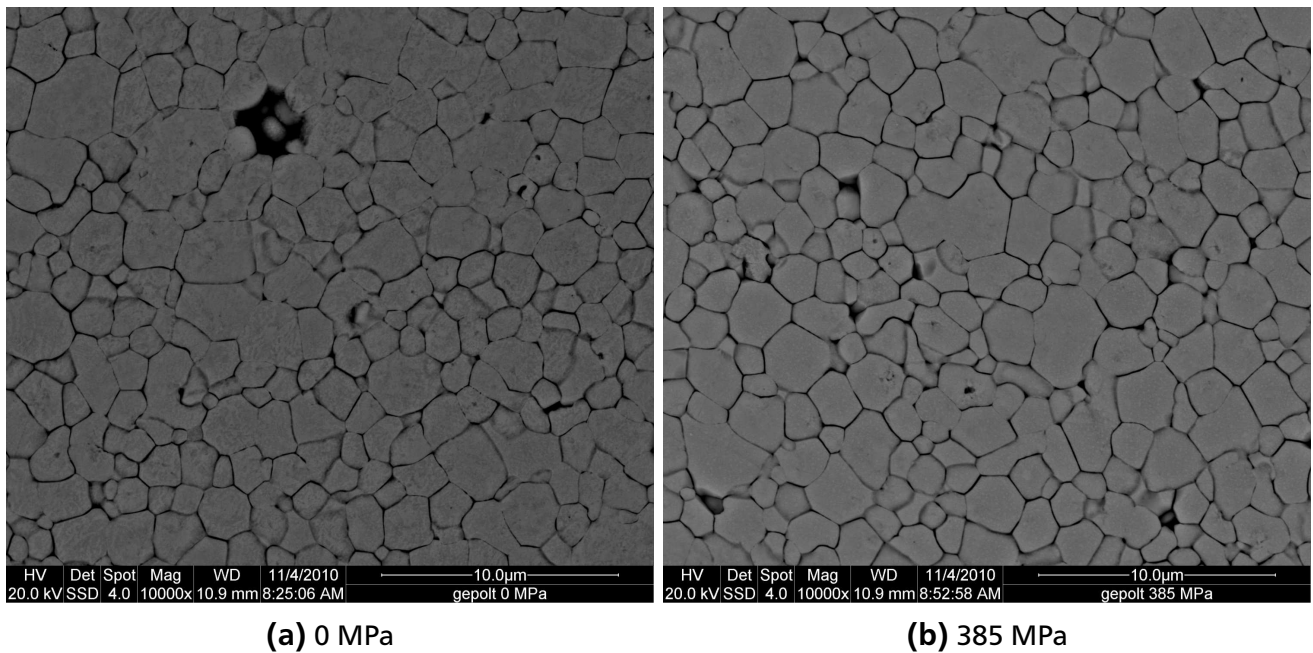


Abbildung 3.3: Raster-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen an PIC 181; Die Proben wurden im gepolt gealterten Zustand mit verschiedenen uniaxialen Druckspannungen belastet; Zur Verfügung gestellt von Ulrike Kunz (Physikalische Metallkunde, Technische Universität Darmstadt)

eine gepolt gealterte Probe und um eine Probe, die im gepolt gealterten Zustand mit einer uniaxialen mechanischen Druckspannung von 385 MPa belastet wurde. Vergleichbare Aufnahmen existieren auch an ungepolt gealterten Proben. Die Korngröße von PIC 181 liegt zwischen $1\ \mu\text{m}$ und $2\ \mu\text{m}$ und wie erwartet haben weder der Polungszustand noch die Belastung mit Druckspannungen bis zu 385 MPa einen Einfluss auf das Korngefüge. Zu beachten ist die große Anzahl an korngroßen Poren. Offensichtlich brechen beim Polieren der Oberfläche oft ganze Körner heraus. Insgesamt wird beobachtet, dass sich PIC 181 als Werkstoff wesentlich schlechter mechanisch verarbeiten lässt als PIC 151. Das Korngefüge scheint weniger stabil zu sein.

Da neben der Betrachtung polykristalliner Keramiken auch die Betrachtung von Einkristalle von Interesse ist und PZT-Einkristalle kaum herstellbar sind, werden außerdem Einkristalle des Relaxormaterials $\text{Pb}(\text{Mg}_{0,33}\text{Nb}_{0,67})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT) untersucht [122]. Dabei liegt der Schwerpunkt der Experimente auf dem Einfluss einer uniaxialen Druckspannung in Polungsrichtung und einer radialen Druckspannung senkrecht zur Polungsrichtung auf die ferroelektrische Polarisationshysterese. Die hier untersuchten Eigenschaften und externen Bedingungen lassen die Behandlung des Relaxormaterials als Ferroelektrikum zu. Je nach Zusammensetzung zeigt PMN-PT bei Raumtemperatur eine rhomboedrische oder eine tetragonale Phase, wobei die Phasengrenze bei 35% PT liegt. Für die Messungen stehen einkristallines Material der rhomboedrischen und der tetragonalen Zusammensetzung jeweils geschnitten in $\langle 001 \rangle$ -Richtung zur Verfügung. In dieser Richtung zeigt das Material unabhängig von der Zusammensetzung die ausgeprägtesten dielektrischen und piezoelektrischen Eigenschaften [123].

Abschließend wird der Einfluss verschiedener Druckspannungen auf den feldinduzierten Übergang in $\text{Pb}_{0,99}\text{Nb}_{0,02}[(\text{Zr}_{0,57}\text{Sn}_{0,43})_{0,94}\text{Ti}_{0,06}]_{0,98}\text{O}_3$ (PNZST) von der antiferroelektrischen in die

ferroelektrische Phase betrachtet. Dabei fanden die Experimente an den beiden letztgenannten Materialien in Kooperation mit Dr. Xiaoli Tan (Department of Materials Science and Engineering, Iowa State University, USA) statt.

3.1.2 Probengeometrie und -präparation

Alle verwendeten Proben besitzen eine zylinderförmige Geometrie. Die ausgezeichnete Richtung entlang der Zylinderachse wird im Folgenden als Polungsrichtung oder 3-Richtung bezeichnet. Entlang dieser Achse werden die Proben angeregt und belastet. Der Radius beträgt je nach Versuchsanordnung zwischen 2,9 *mm* und 5 *mm* und die Höhe zwischen 0,3 *mm* und 6 *mm*. Die gegenüberliegenden Kreisflächen sind geläppt, da die mechanische Belastung ein hohes Maß an Planparallelität und Ebenheit fordert, und auf eine Oberflächenrauigkeit von 1 μm poliert (DP-Pasten, Struers), um Überschlüge unter elektrischer Belastung zu vermeiden, aber auch um für Röntgenbeugung oder Raster-Elektronen-Mikroskopie taugliche Oberflächen zu erzeugen. Nach der mechanischen Bearbeitung werden die Proben für 30 *min* bei 450 °C ausgeheizt und langsam abgekühlt, damit sie vollständig ungepolt sind und gewährleistet ist, dass keine internen Verspannungen durch die mechanische Bearbeitung auftreten. Auf beide Kreisflächen wird je nach Experiment eine etwa 90 *nm* dicke Schicht Silber oder eine etwa 50 *nm* dicke Schicht Gold-Palladium abgeschieden (Sputter Coater SCD 050, Balzers). Anschließend wird die Mantelfläche mit Schleifpapier einer 1000er Körnung abgeschliffen, um leitende Rückstände oder Unebenheiten, die zu elektrischen Überschlügen führen können, zu vermeiden.

Werden im Folgenden gepolte Proben betrachtet, so werden diese feldgekühlt gepolt. Dazu werden PIC 151 Proben in einem Bad (Wärmethermostat Proline P8, Lauda) von hochtemperaturbeständigem Silikonöl (AK150, Wacker Chemie AG) auf 120 °C, PIC 181 Proben auf 150 °C erhitzt und mit einem elektrischen Feld von 2 *kV mm*⁻¹ beziehungsweise 3 *kV mm*⁻¹ belastet. Innerhalb von ungefähr 2 *h* wird das Ölbad auf unter 45 °C abgekühlt und erst danach das elektrische Feld zurückgenommen. Anschließend wird der piezoelektrische Koeffizient in Polungsrichtung mit einem Berlincourtmetrier (YE2730, Sinocera) bestimmt. Er beträgt nach einer erfolgreichen Polung $(505 \pm 5) \text{ pC N}^{-1}$ für PIC 151 und $(270 \pm 5) \text{ pC N}^{-1}$ für PIC 181.

3.2 Elektrische Charakterisierung

3.2.1 Ferroelektrische Hysteresen

Wie bereits erwähnt, sind die ferroelektrischen Hysteresen (Abb. 2.4) eine wichtige Charakteristik der Ferroelektrika. Mit Hilfe verschiedener Hochspannungsquellen, die je nach Probenhöhe h , Basisfläche A und Messfrequenz f verschiedene Maximalspannungen U_{max} und -ströme I_{max} liefern müssen und über einen Frequenzgenerator (33120A, Hewlett Packard) angesteuert werden, wird eine elektrische Dreiecksspannung zuerst in positiver Polungsrichtung und anschließend in negativer Polungsrichtung an die Probe angelegt (Abb. 3.4). Handelt es sich um eine

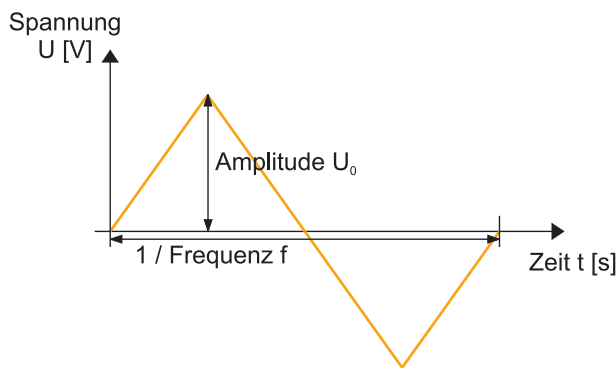


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der elektrischen Dreiecksspannung, die das anregende elektrische Feld erzeugt

ungepolte Probe, kommt es im ersten Viertel des Zyklus unter dem ersten Spannungsanstieg zur so genannten Neukurve. Wird nach einem halben Zyklus abgebrochen, also ausschließlich in positiver Polungsrichtung belastet, wird im Folgenden von einer Polungskurve gesprochen. An Stelle des Koerzitivfeldes kann das Polungsfeld, das ist der Wendepunkt der Neukurve, betrachtet werden. Um dagegen eine stabile, geschlossene Hysterese zu erzeugen, muss der Spannungszyklus mehrmals wiederholt werden. Die Hochspannungsquelle liefert neben dem Hochspannungssignal ein Monitorsignal $U_{Monitor}$, dass während der Messung mit einem Oszilloskop (DSO 6014 A, Agilent Technologies) detektiert wird.

$$E_3 = U_{max} \frac{U_{Monitor}}{10V} \frac{1}{h} \quad (3.1)$$

Das elektrische Feld in Polungsrichtung E_3 ergibt sich aus der Probenhöhe h (Gl. 3.1) und wird im Folgenden über seine Amplitude und seine Frequenz beschrieben. Der maximale Fehler kann unabhängig von der Probendicke mit 50 V mm^{-1} abgeschätzt werden.

Die ferroelektrische Polarisation wird mit Hilfe eines Sawyer-Tower-Aufbaus bestimmt (Abb. 3.5). Unter der Annahme $\chi = \epsilon$ ergibt sich die Polarisation einer zylinderförmige Probe in Polungsrichtung aus der Ladung Q und der Basisfläche A der Probe.

$$P_3 = \frac{Q}{A} \quad (3.2)$$

Um die Ladung zu messen, macht man sich die vergleichsweise kleine Probenkapazität C_P zu Nutze, die sich nach Gleichung 3.3 abschätzen lässt.

$$C_P = \epsilon_0 \cdot \epsilon_{33} \frac{A}{h} \quad (3.3)$$

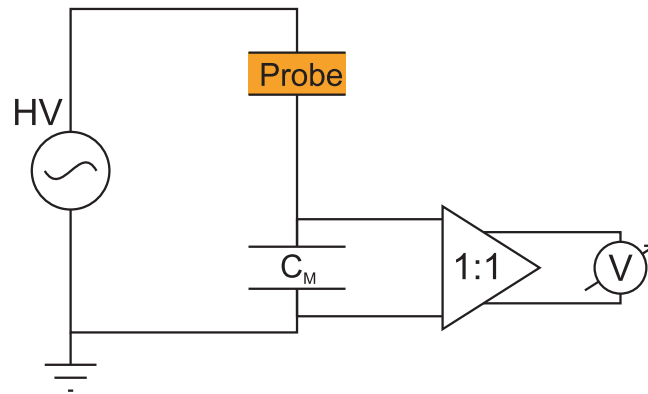


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Sawyer-Tower-Aufbaus

Hier ist $\epsilon_0 = 8,854 \text{ pA s V}^{-1} \text{ m}^{-1}$ die Permittivität des Vakuums, $\epsilon_{33} \leq 2420$ die Permittivität der Probe (siehe Abschnitt 3.2.3), $A \leq 79 \text{ mm}^2$ und $h \geq 0,3 \text{ mm}$. Damit ergibt sich eine maximale Probenkapazität $C_p^{\max} = 5,6 \text{ nF}$. Im Sawyer-Tower-Aufbau ist die Probe mit einer deutlich größeren Messkapazität $C_M = 15 \text{ }\mu\text{F}$ in Reihe geschaltet, so dass gemäß Gleichung 3.4 die angelegte Spannung $U = U_M + U_P$ zum großen Teil an der Probe abfällt und die an der Messkapazität abgegriffene Spannung im Messbereich des Oszilloskops liegt.

$$Q = C_M \cdot U_M = C_P \cdot U_P \quad (3.4)$$

Dabei wird die Spannung U_M über einen aktiven Impedanzwandler abgegriffen, um im Fall eines Überschlags an der Probe das Oszilloskop vor Überspannungen zu schützen und ein Entladen des Messkondensators über das Oszilloskop zu vermeiden. Der Messfehler der Polarisationsmessung ist im Vergleich zu Polarisationschwankungen, die auf die Verwendung mehrerer Proben zurückzuführen sind, vernachlässigbar.

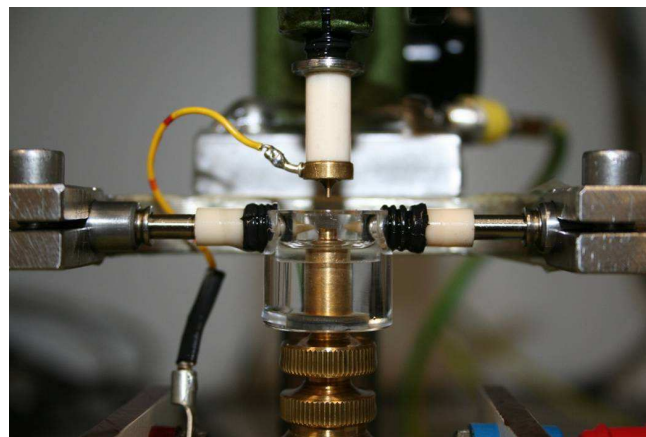


Abbildung 3.6: Bild der Versuchsanordnung zur Messung der radialen Dehnung; Zu dem in Polungsrichtung angebrachten induktiven Wegaufnehmer messen zwei weitere Wegaufnehmer die radiale Dehnung an der Mantelfläche der Probe

Für die Schmetterlingshysterese wird die Dehnung in Polungsrichtung mit einem induktiven Wegaufnehmer und einer Dehnungsmessbrücke (AB12, Hottinger Baldwin Messtechnik) bestimmt, deren maximaler Messbereich $250 \text{ }\mu\text{m}$ beträgt. Dazu ist der Hochspannungskontakt

der Sawyer-Tower-Schaltung eine fest gelagerte Metallspitze. Der Fühler des Wegaufnehmers, der mit einer geringen mechanischen Federspannung auf die Probenoberseite gedrückt wird, fungiert gleichzeitig als Massekontakt. Um bei Temperaturen bis zu 250 °C zu messen, wurde ein zusätzlicher Probenhalter konstruiert, der im Ölbad arbeitet. Es besteht außerdem die Möglichkeit, die radiale Dehnung senkrecht zur Polungsrichtung mit Hilfe von zwei weiteren induktiven Wegaufnehmern, die seitlich an der Mantelfläche der Probe anliegen, zu messen (Abb. 3.6). Der größte Nachteil der induktiven Wegaufnehmer ist deren lange Reaktionszeit. Deshalb werden Messungen bei hohen Frequenzen mittels eines optischen Wegaufnehmers durchgeführt. Hier ist der masseseitige Kontakt ein polierter Schraubkopf, der mit einer Bogenfeder auf der Probe gehalten wird und als Spiegel für einen darüber befindlichen optischen Sensor (D63, Philtec) dient. Die Auflösung des optischen Aufbaus bezüglich der Großsignalhysterese beträgt etwa 50 nm. Auf Grund der komplexen Versuchsanordnungen sind die radiale und die optische Messung nur bei Raumtemperatur verfügbar. Für alle Anordnungen befindet sich die Probe in Silikonöl zur elektrischen Isolation.

3.2.2 Ferroelektrische Hysteresen unter uniaxialer und radialer Druckspannung

Die ferroelektrische Polarisationshysterese unter einer konstanten uniaxialen mechanischen Druckspannung in Polungsrichtung wird in einer mechanischen Prüfmaschine (Z010, Zwick Roell) gemessen. Die maximale Prüfkraft der Maschine beträgt $\sigma_{max} = 10,3 \text{ kN}$ und der Probeneinbau erfordert eine Vorkraft von $\sigma_{min} = 100 \text{ N}$, damit die Probe zu Beginn des Experimentes fest und zentriert bezüglich der Spannungsachse sitzt. Die Druckspannung wird mit einer Krafrate von 100 N s^{-1} aufgebracht und vor einer Messung für einige Minuten konstant gehalten. Um einen homogenen, uniaxialen Spannungszustand zu gewährleisten, müssen Reibungseffekte sowohl an den Kreisflächen als auch an der Mantelfläche minimiert werden und eine gute Zentrierung vorliegen. Deshalb wird die Probe zwischen zwei geläppte, planparallele, ebene Pressstempel aus Wolframkarbid gebracht. Dieser Block wird in einem mit Silikonöl gefüllten Edelstahltöpfchen mittels eines Tefloneinsatzes, der die Probe an drei Stellen berührt (Abb. 3.7), zentriert. Die Prüfmaschine überträgt die Druckspannung über Hohlrohre aus Aluminiumoxid mit einem Außendurchmesser von 22 mm und einer Wandstärke von 3 mm, so dass die Probe und ihre Halterung von der Prüfmaschine elektrisch isoliert sind und der Hochspannungskontakt über den oberen Pressstempel und ein im oberen Rohr geführtes Kabel hergestellt werden kann. Als Massekontakt dient das Töpfchen. Die gesamte Anordnung ist von einem Ofen umschlossen, der Temperaturen bis zu 600 °C erzeugen kann. Das verwendete Teflon ist allerdings nur bis 250 °C temperaturstabil. Im Boden des Töpfchens befindet sich neben dem elektrischen Kontakt ein Temperatursensor, der auch zur Temperaturregelung verwendet wird. Ein weiterer Temperatursensor befindet sich im Ofenraum auf Höhe der Probe in etwa 1,5 cm Abstand. Die Differenz der beiden Temperatursensoren ist in Abbildung 3.8 aufgetragen. Die Heizrate beträgt $1,25 \text{ °C min}^{-1}$ und die Temperatur wird vor einer Messung für 20 min konstant gehalten.

Die Schmetterlingshysterese unter uniaxialem Druck kann in einem erweiterten experimentellen Aufbau gemessen werden, der es auch ermöglicht die ferroelastischen Hysteresen unter einem konstanten elektrischen Feld zu messen und in Abschnitt 3.3.2 beschrieben ist.

Um die ferroelektrische Polarisationshysterese unter einer radialen Druckspannung senkrecht zur Polungsrichtung zu erhalten, wird die Probe in einen Teflonhohlzylinder eingebracht, der als Druckmedium dient und seinerseits in einen steifen, schwebenden Stahlhohlzylinder einge-

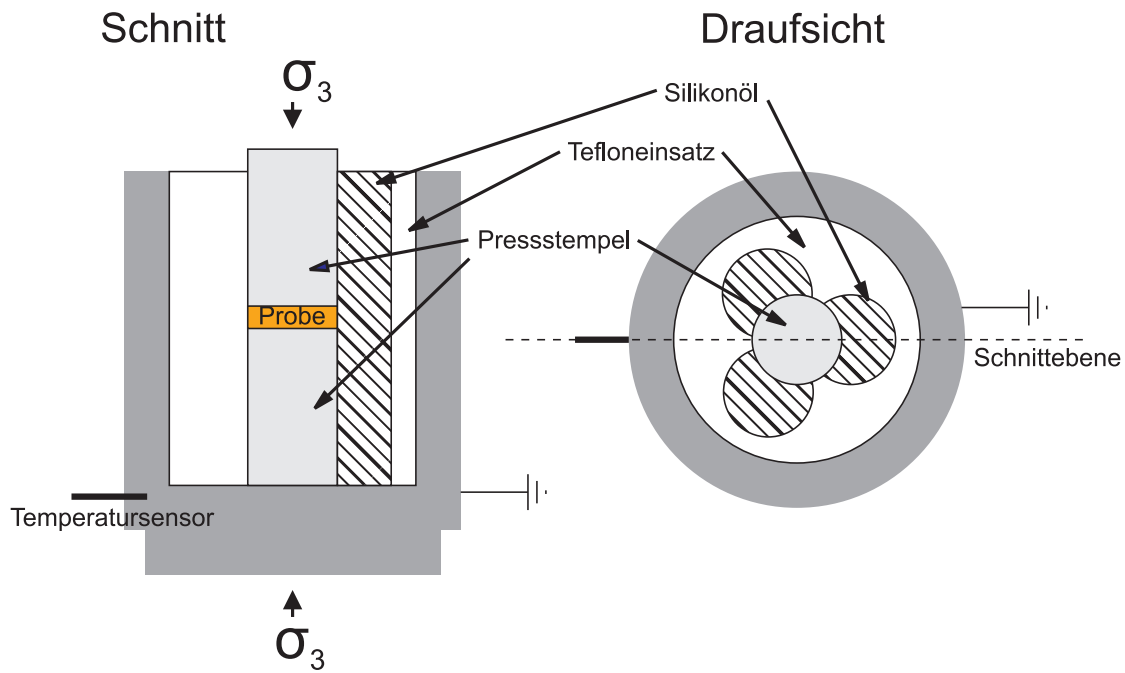


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der ferroelektrischen Polarisationshysteresis unter uniaxialer Druckspannung; In einem mit Silikonöl gefülltem Edelstahltopfchen wird die Probe von einem speziellen Tefloneinsatz zentriert

passt ist. Mit einer hydraulischen 100 kN-Prüfmaschine (MTS 810, Material Test Systems) wird über zwei Pressstempel eine uniaxiale Druckspannung auf den Teflonhohlzylinder aufgebracht, der diese unter Berücksichtigung der Querkontraktionszahl von Teflon $\nu = 0,47$ zu 90 % in radialer Richtung auf die Probe überträgt [124].

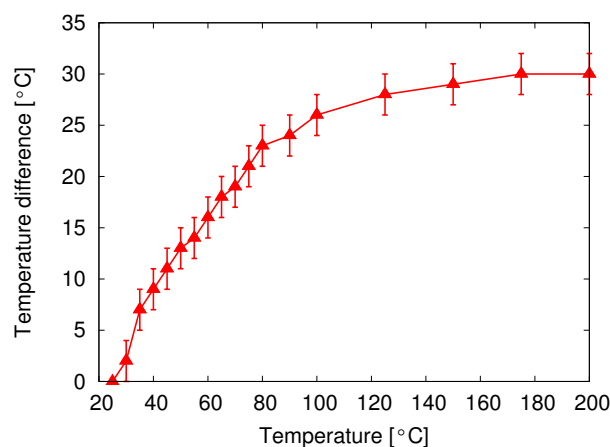


Abbildung 3.8: Temperaturdifferenz zwischen dem Temperatursensor, der frei im Ofenraum auf Höhe der Probe mit 1,5 cm Abstand angebracht ist und dem, der sich im Boden des Töpfchens befindet

3.2.3 Kleinsignalparameter

Neben den Großsignalhysteresen wird auch die relative Permittivität als Funktion der Temperatur, des elektrischen Feldes und der mechanischen Druckspannung bestimmt. Der piezoelektrische Koeffizient wird nur in Abhängigkeit des elektrischen Feldes und für verschiedene durch elektromechanische Belastung erzeugte Polungszustände (vgl. Abschnitt 4.3.1) gemessen. Letzteres erfolgt mit dem Berlincourtmetre (YE2730, Sinocera).

Bei der temperaturabhängigen Messung der relativen Permittivität befindet sich die Probe auf einer als Bodenkontakt dienenden Platinfolie auf einer abdeckbaren Heizplatte. Als oberer Kontakt fungiert ein durch eine Feder auf der Probe gehaltener Platindraht. Die Messung der Temperatur erfolgt über einen Temperatursensor, der auf einer Quarzscheibe in etwa 2 mm Abstand zur Probe gelagert ist. Die Permittivität und der dielektrische Verlust werden mit einer LCR-Messbrücke (HP 4284A, Hewlett Packard) über die Kapazität der Probe bestimmt.

Um die relative Permittivität in Abhängigkeit eines elektrischen Feldes zu messen, wird die anregende elektrische Spannung nicht dreiecksförmig aufgebracht, sondern stufenweise erhöht beziehungsweise gesenkt. Auf jede Stufe wird eine Wechselspannung mit einer Frequenz von $f = 1 \text{ kHz}$ und einer Amplitude von $U_0 = 7,1 \text{ V}$ beziehungsweise einem Effektivwert von $U_{eff} = 5 \text{ V}$ addiert. Diese wird von einem Lock-In Verstärker (SR 830, Scientific Instruments) erzeugt und von einer im Haus entwickelten Mischbox aufmoduliert. Die Amplitude muss dabei so klein gewählt sein, dass die Antwort der Probe vollständig linear, reversibel und hysteresefrei ist. So ist sicher gestellt, dass nur der reversible Beitrag der Permittivität im Kleinsignalbereich gemessen wird. Die Amplitude beziehungsweise der Effektivwert der über einer in Reihe geschalteten Messkapazität abfallenden Spannung U_M beziehungsweise U_M^{eff} wird mit Hilfe des Lock-In-Verstärkers abgegriffen und die Permittivität berechnet sich unter der Annahme $\chi = \varepsilon$ gemäß Gleichung 3.5.

$$\varepsilon_{33} = \frac{P_3}{\varepsilon_0 \cdot E_3} = \frac{C_M \cdot U_M \cdot h}{\varepsilon_0 \cdot A \cdot U_0} \quad (3.5)$$

Im selben experimentellen Aufbau kann auch mit Hilfe eines optischen Wegaufnehmers und eines zweiten Lock-In Verstärkers der piezoelektrische Koeffizient als Funktion des anregenden elektrischen Feldes gemessen werden.

Die Permittivität unter uniaxialer Druckspannung wird mit der selben Versuchsanordnung bestimmt, mit der auch die ferroelektrische Polarisationshysterese unter uniaxialer Druckspannung gemessen wird (Abschnitt 3.2.2). Wie das elektrische Feld wird die Druckspannung stufenweise erhöht und die Messschaltung ist vergleichbar mit der oben beschriebenen. Der Lock-In-Verstärker wird ohne Mischbox verwendet und es wird eine Amplitude $U_0 = 1,4 \text{ V}$ beziehungsweise ein Effektivwert $U_{eff} = 1 \text{ V}$ gewählt. Die Ungenauigkeit beträgt $0,5 \mu\text{V}$. Das entspricht einer Permittivität $\varepsilon = 22$.

3.3 Mechanische Charakterisierung

3.3.1 Ferroelastische Hysteresen

Ähnlich der elektrischen Anregung kann eine Probe auch mechanisch angeregt werden und es kommt zu den ferroelastischen Hysteresen (Abb. 2.5). Mit Hilfe der Prüfmaschine (Z010, Zwick/Roell) wird eine mechanische Dreieckskraft aufgebracht. Dabei kann die Kraft F von der prüfmaschineneigenen Software (TestXpert, Zwick/Roell) aufgezeichnet werden. Deren Messungenauigkeit ist mehr als eine Größenordnung kleiner als die Abweichungen, die durch variierende Proben oder die Zentrierung der Probe entstehen und wird vernachlässigt.

$$\sigma_3 = \frac{F}{A} \quad (3.6)$$

Mit Gleichung 3.6 und der Basisfläche der Probe lässt sich die mechanische Spannung berechnen. Im Rahmen dieser Arbeit werden nur Druckspannungen betrachtet. Zugbelastungen sind

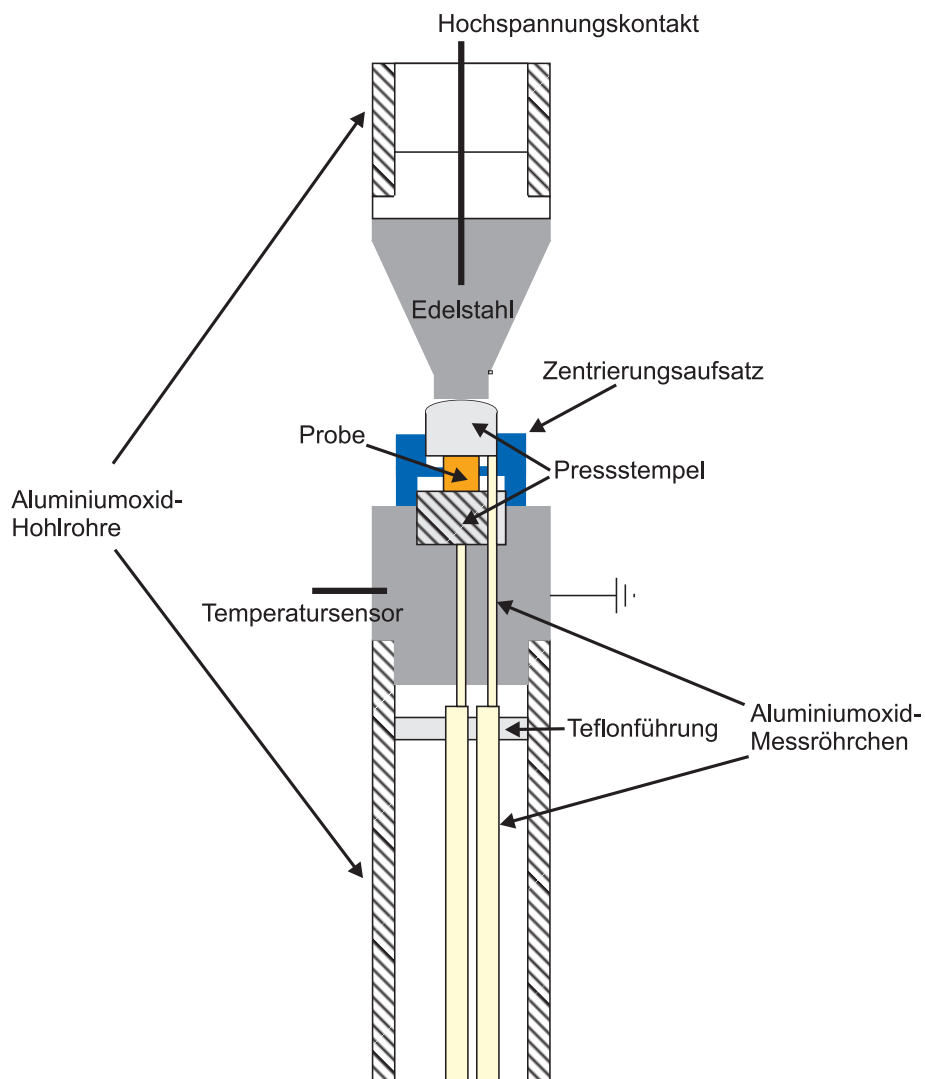


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Messung der ferroelastischen Hysteresen; In blau ist der Schnitt des Zentrierungsaufsatz dargestellt

schwer zu realisieren, da die Bruchspannung unter Zug sehr viel geringer ist als unter Druck [125]. Der mechanische Belastungszyklus beinhaltet also nur Be- und Entlasten in eine Richtung und entspricht damit der Polungskurve. Auch im mechanischen Fall dient die Amplitude zur Charakterisierung der anregenden Druckspannung, an Stelle der Frequenz wird jedoch meist die Krafrate verwendet. Wenn nicht anders angegeben, betrug diese 100 N s^{-1} . Während sich die Frequenz der elektrischen Belastung über mehrere Größenordnungen variieren lässt, beträgt die größte zugängliche Krafrate 607 N s^{-1} und für Lastraten kleiner als 5 N s^{-1} ist die Messzeit so groß, dass keine störungsfreie Messung mehr möglich ist.

Der schematische Aufbau zur Messung der ferroelastischen Dehnungshysterese ist in Abbildung

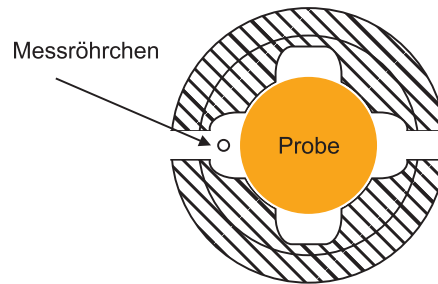


Abbildung 3.10: Schematische Draufsicht auf den Zentrierungsaufsatz aus Aluminiumoxid

3.9 gezeigt. Die Dehnung wird hier mit Hilfe eines eigens für diesen Aufbau konstruierten differentiellen Wegaufnehmers gemessen. Die differentielle Methode stellt sicher, dass die Probendehnung nicht durch die thermische Ausdehnung oder die mechanischen Eigenschaften der Prüfmaschine verfälscht wird und es wird eine Auflösung von 10 nm erreicht. Der innere sowie der äußere Teil des differentiellen Wegaufnehmers sind unabhängig voneinander auf zwei Blattfedern gelagert. So werden Reibungseffekte verringert und der Kontakt bleibt während der gesamten Messung gewährleistet. Platziert ist der Wegaufnehmer außerhalb des Ofens, um thermische Ausdehnungseffekte des Wegaufnehmers selbst zu vermeiden. Zwei Aluminiumoxidröhrchen übertragen die Probendehnung an den Wegaufnehmer. Sie liegen jeweils an der Unterseite des unteren und oberen Pressstempels an und werden innerhalb des Rohrs zur Druckübertragung aus dem Ofen heraus geführt. Zwei Führungen sind an den beiden Rohrenden angebracht, um einerseits Reibungseffekte zu minimieren, andererseits ein Verdrillen der Röhrchen zu verhindern. Auf diese Weise entspricht die ausgelesene Dehnung der Dehnung der Probe und des unteren Pressstempels. Der Stempel ist aus Wolframkarbid gefertigt und Messungen ohne Probe bei verschiedenen Temperaturen zeigen, dass er ein vollständig lineares, hysteresefreies Spannungs-Dehnungs-Verhalten aufweist. Es ist also möglich durch eine einfache Differenzbildung die Probendehnung zu erhalten. Um die Probe und den oberen Pressstempel zentrieren zu können, ohne dabei das Aluminiumoxidröhrchen neben der Probe zu beeinflussen und ohne die Probe in ihrer freien Querausdehnung zu behindern, wurde ein spezieller Aufsatz gefertigt. Er besteht aus zwei Hohlzylinderhälften mit unterschiedlichen Innendurchmessern und Aussparungen für das Aluminiumoxidröhrchen (Abb.3.10). Der untere Innendurchmesser entspricht dem Durchmesser des unteren Pressstempels, der mittlere dem der Probe und der obere dem des oberen Pressstempels, so dass die beiden letzteren an Hand des festen unteren Pressstempels ausgerichtet werden. Ist dieser Block mit der Vorkraft von 100 N belastet, kann der Aufsatz entfernt werden. Bei dem Einbau der Probe muss besonders darauf geachtet werden, dass die Probenflächen vollkommen eben sind und kein Staub zwischen Pressstempel und Probe ist, da sonst bei kleinen Lasten diese Verunreinigungen zusammengedrückt werden und

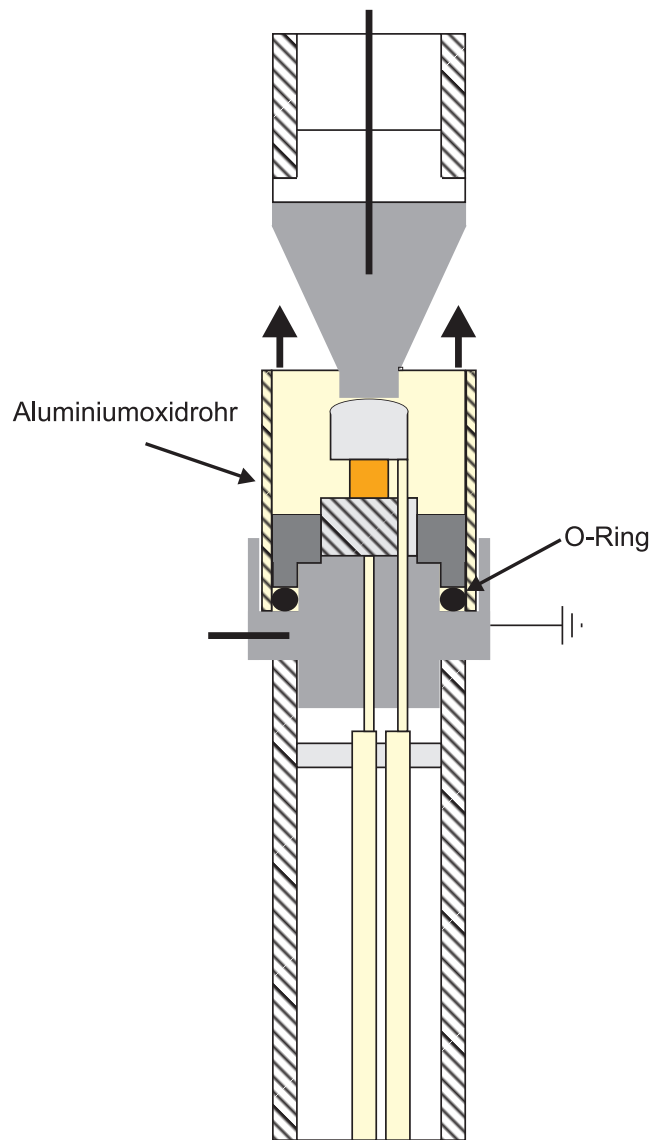


Abbildung 3.11: Variation des Aufbaus aus Abbildung 3.9 zur Messung der ferroelastischen Hysterese unter konstantem elektrischen Feld

der Anstieg der ferroelastischen Dehnungshysterese zu flach ist.

Die Steuerung und Messung der Temperatur sowie der elektrische Kontakt der Stempel ist wie in Abschnitt 3.2.2 beschrieben realisiert. So kann mittels einer Messkapazität und eines Oszilloskops (DSO3062A, Agilent Technologies) die ferroelastische Polarisationshysterese detektiert werden. Auf Grund langer Kabelwege und Störungen durch die Temperatursteuerung sind diese Daten jedoch stark verrauscht und werden nur in wenigen Fällen verwendet. Wird im Folgenden von der ferroelastischen Hysterese gesprochen, so ist immer die Dehnungshysterese gemeint. Gleichzeitig sichert dieser Schaltkreis, dass eine kurzgeschlossene Probe betrachtet wird. Wäre dies nicht der Fall, würde der intrinsische direkte piezoelektrische Effekt ein elektrisches Feld hervorrufen, das die Polarisation in Polungsrichtung stabilisiert und das Material härter erscheinen lässt [126].

3.4 Strukturbestimmung

Um nicht nur das makroskopische ferroelektrisch-ferroelastische Materialverhalten, sondern auch mikroskopische Ursachen für dieses Verhalten analysieren zu können, werden Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente durchgeführt. Diese Arbeiten fanden in Zusammenarbeit mit Dr. Jacob L. Jones (Department of Materials Science and Engineering, University of Florida, USA) statt.

3.4.1 Röntgenbeugung an der Oberfläche

Im einfachsten Fall werden Diffraktogramme an der polierten Oberfläche einer bereits zuvor entsprechend belasteten Probe aufgenommen. Dazu muss zuerst die Elektrode mit Azeton entfernt werden. Trotzdem enthält das Diffraktogramm noch Silber-Reflexe, die jedoch ohne Schwierigkeiten im Rahmen der Datenanalyse abgezogen werden können. Das Diffraktometer (X'Pert, Panalytical) wird mit 45 kV und 40 mA betrieben und emittiert Cu-K α Strahlung mit einer Wellenlänge von 1,542 Å. Zur Maximierung der einfallenden Intensität werden für die Fokussierung lediglich zwei senkrecht zueinander angeordnete 1,5 mm Blenden verwendet. Als Detektor dient ein proportionaler Punktdetektor hinter einem Sollerschlitzz-Kollimator. Die diffraktometereigene Software kontrolliert Proben- und Detektorposition und ermöglicht so einen 2 Θ -Scan mit einer Schrittweite von 0,04° und 3 s Messzeit pro Schritt. Um die Probe im Strahl zu positionieren wird sie zunächst mit der zu messende Oberfläche parallel zur Streuebene eingebaut, die von einfallendem Strahl und Detektor aufgespannt wird. Die Probenhöhe wird so eingestellt, dass die ursprüngliche Strahlintensität halbiert ist. Anschließend wird die Probe um die Achse des einfallenden Strahls um 90° gedreht. Der Winkel Ψ zwischen dem Streuvektor und der Polungsrichtung der Probe wird zwischen 0° und 60° in 10°-Schritten variiert, wobei die Zylinderachse der Probe aus der Streuebene heraus rotiert wird (Abb. 3.13).

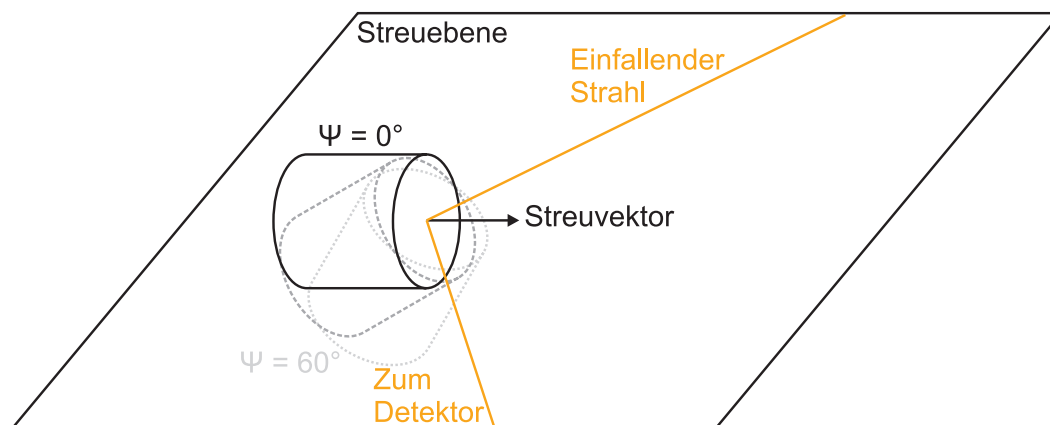


Abbildung 3.13: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung an der Oberfläche mit einer möglichen Rotation der Probe um den Winkel Ψ

3.4.2 Röntgenbeugung unter elektrischer Belastung

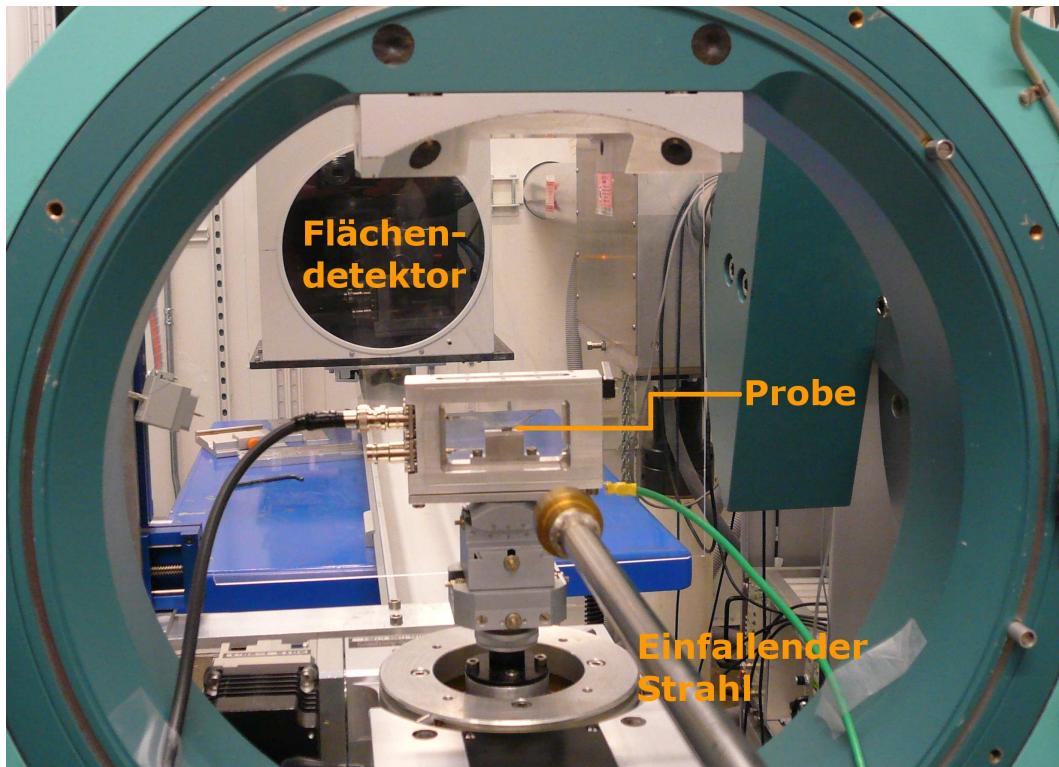


Abbildung 3.14: Bild der Versuchsanordnung zur Durchführung von Röntgenbeugungsexperimenten in Transmissionsgeometrie unter elektrischem Feld an der Advanced Photon Source (Sector 6D) des Argonne National Laboratory (Chicago)

Während die Experimente aus Abschnitt 3.4.1 in Reflektionsgeometrie durchgeführt werden, findet die Röntgenbeugung unter elektrischer Belastung in Transmissionsgeometrie statt. Dazu müssen spezielle Proben ($1\text{ mm} \times 1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$) geschnitten werden. Die sonstigen Probenpräparationsschritte sind mit den in Abschnitt 3.1.2 genannten identisch. Besputtert werden zwei gegenüberliegende $1\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ -Flächen. Gemessen wird an der Advanced Photon Source (Sector 6D) des Argonne National Laboratory (Chicago) mit hochenergetischer Röntgenstrahlung einer Wellenlänge von $0,14294\text{ \AA}$, die mit Hilfe eines Si(111)-Monochromators separiert wird. Der einfallende Röntgenstrahl hat einen Durchmesser von $100\text{ }\mu\text{m}$ bis $200\text{ }\mu\text{m}$ und die Probenhöhe kann mit Hilfe eines im Strahlengang befindlichen Lasers und einer Photodiode positioniert werden. Als Detektor dient ein Flächendetektor (MAR 345, marresearch GmbH), der einen Abstand von 1845 mm zur Probe aufweist und die gestreute Intensität unter jedem möglichen Winkel Ψ in der Ebene senkrecht zum Strahlengang detektiert – die so genannten Debye-Scherrer-Ringe (Abb. 3.14 und 3.15). Ein Winkel von 0° entspricht dabei der Richtung des elektrischen Feldes. Mit Hilfe einer Hochspannungsquelle (PS350, Stanford Research Systems) wird das elektrische Feld stufenweise in Schritten von $0,2\text{ kV mm}^{-1}$ bis auf $\pm 2\text{ kV mm}^{-1}$ erhöht beziehungsweise gesenkt. Auf jeder Stufe wird für 40 s ein Diffraktogramm aufgenommen, die anschließende Totzeit des Detektors, in der das Feld ebenfalls konstant gehalten wird, beträgt etwa 2 min . Gerätebedingt entspricht das niedrigste zu erreichende elektrische Feld nicht 0 kV mm^{-1} sondern $0,04\text{ kV mm}^{-1}$. Die Datenanalyse erfolgte mit Hilfe des Program-

mes fit2D (A. P. Hammersley, ESRF). Dabei werden jeweils 10° -Segmente der Detektorfläche integriert, um 36 eindimensionale Diffraktogramme zu erhalten.

3.4.3 Neutronenbeugung

Neben den oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimenten aus Abschnitt 3.4.1 werden auch volumensensitive Neutronenbeugungsexperimente an den bereits zuvor belasteten Proben am WOMBAT-Messstand des OPAL Neutronenreaktors der Australian Nuclear Science and Technology Organisation (ANSTO) durchgeführt [129]. Als Auskopplungswinkel wird 120° des Neutronenstrahls gewählt, $2,95 \text{ \AA}$ als Wellenlänge des einfallenden Strahls, die mittels eines $(113)\text{Ge}$ -Monochromators separiert wird. Zur Intensitätsmaximierung wird auf einen Fokus verzichtet. Eine durchgängige Reihe von im Kreis angeordneten Detektoren überspannt einen 2Θ -Bereich von 160° . Um tote Punkte bei der Detektion zu verhindern rotiert der Kollimator um den Kreismittelpunkt um jeweils 2° s^{-1} hin und zurück. Der Winkel Ψ zwischen dem Streuvektor und der Polungsrichtung der Probe wird zwischen 0° und 180° in 10° -Schritten variiert, wobei die Zylinderachse der Probe in der Streuebene rotiert wird (Abb. 3.16). Bei jedem Winkel wird für 60 s ein Diffraktogramm aufgenommen.

3.4.4 Neutronenbeugung unter elektrischer und mechanischer Belastung

Ebenfalls am WOMBAT-Messstand können Neutronenbeugungsexperimente unter elektrischer Belastung durchgeführt werden. Dazu werden Vanadiumkabel mit einem neutronentransparenten Leitlack an die besputterten Probenseiten geklebt. Anschließend wird der gesamte Probenhalter samt Probe und Kabel eingefettet, um elektrische Überschlüsse zu vermeiden. Das elektrische Feld wird stufenweise in Schritten von $0,2 \text{ kV mm}^{-1}$ mit einer Schrittdauer von 1 min auf $\pm 2 \text{ kV mm}^{-1}$ mit einer über einen Funktionsgenerator gesteuerten Hochspannungsquelle (20/20c, Trek) aufgebracht.

Die Neutronenbeugungsexperimente unter mechanischer Belastung werden am KOWARI-Messstand des OPAL Neutronenreaktors der ANSTO durchgeführt [130]. Mit einem $(400)\text{Si}$ -Monochromator wird eine Wellenlänge von $1,653 \text{ \AA}$ separiert und der Neutronenstrahl ist so fokussiert, dass er etwa einen 3 mm breiten Bereich der Probe beleuchtet. Der Detektor misst die gestreute Intensität über einen 2Θ -Bereich von 15° und ist so ausgerichtet, dass der (200) -Reflex in diesem Bereich bestmöglich aufgelöst ist. Die mechanische Druckspannung wird mit einer hydraulische 100 kN-Prüfmaschine aufgebracht, deren Belastungsachse (vgl. Polungsrichtung) parallel zum Streuvektor orientiert ist. Es sind also nur Messungen für $\Psi = 0$ möglich. Für den Probeneinbau ist eine Vorkraft von 100 N nötig und anschließend wird die Druckspannung mit einer Krafrate von 50 N s^{-1} stufenweise in 500 N-Schritten erhöht. Bei jeder Stufe wird für 800 s ein Diffraktogramm aufgenommen.

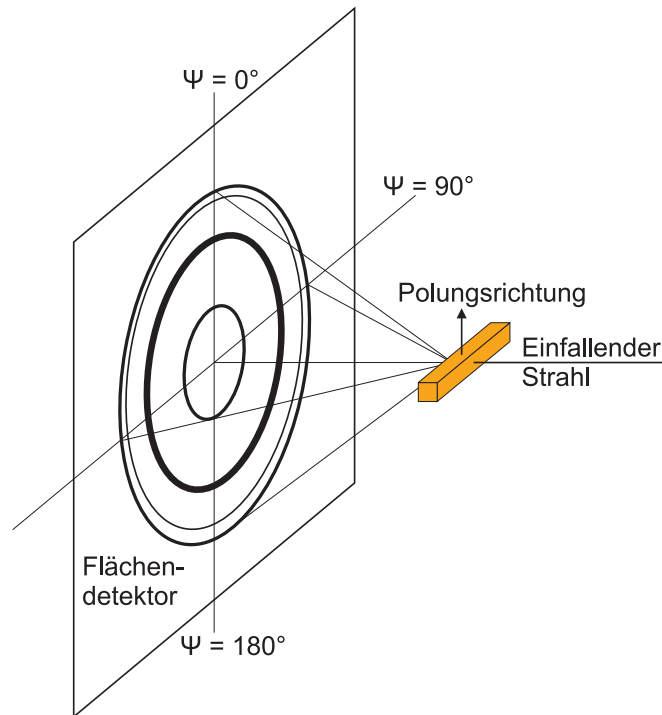


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der Röntgenbeugung in Transmissionsgeometrie; Der Flächendetektor ermöglicht die Aufnahme von Debye-Scherrer-Ringen an der polykristallinen Probe

3.4.5 Datenanalyse

Zur weiteren Datenanalyse werden aus den Diffraktogrammen die Intensitäten und Reflexpositionen des {200}-Reflexes und falls zugänglich des {111}-Reflexes durch Anpassen einer Pearson-VII-Funktion oder einer Gauss-Funktion bestimmt. Da die untersuchten Materialien ein tetragonales Kristallsystem aufweisen, ist der {200}-Reflex aufgespalten und gibt Aufschluss über die Nicht-180°-Domänenkonfiguration. Ähnlich wie bei der mechanischen Belastung kann bei Beugungsexperimenten nicht zwischen der (002)- und der (00 $\bar{2}$)-Ebene unterschieden werden. Außerdem verhalten sich die (200)-, die ($\bar{2}00$)-, die (020)- und die (0 $\bar{2}0$)-Ebene kristallographisch identisch und in der ungepolten, statistisch orientierten Probe ist die integrierte Teilintensität des (200)-Reflexes doppelt so groß wie die des (002)-Reflexes.

Die so genannte Domänenorientierungsverteilung im tetragonalen Kristallsystem $f_{(002)}$ gibt für jeden Winkel Ψ den Volumenanteil an Einheitszellen, deren polare Achse in eben diese Richtung orientiert ist. Dazu macht man sich den proportionalen Zusammenhang zwischen dem Volumenanteil an Einheitszellen und den zugehörigen Reflexintensitäten zu Nutze [69, 131, 132].

$$f_{(002)}(\Psi) = 3 \cdot \frac{\frac{I_{002}}{I_{002}^u}}{\frac{I_{002}}{I_{002}^u} + 2 \cdot \frac{I_{200}}{I_{200}^u}} \quad (3.7)$$

Hier sind I_{002} und I_{200} die integrierten Teilintensitäten des aufgespaltenen (200)/(002)-Reflexes wobei die [020]-Richtung und [200]-Richtung aus Symmetriegründen identisch und in I_{200} zusammengefasst sind. I_{002}^u und I_{200}^u sind die entsprechenden integrierten Teilintensitäten im

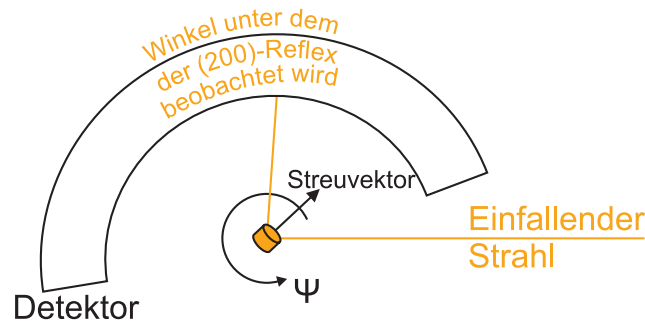


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der Versuchsanordnung zur Durchführung von Neutronenbeugungsexperimenten am WOMBAT-Messstand des OPAL Neutronenreaktors der ANSTO

Diffraktogramm der unbelasteten, statistisch orientierten Probe. Da sich die Domänenorientierungsverteilung immer auf die unbelastete, statistisch orientierte Probe bezieht, wird sie in "Vielfachen einer statistischen Orientierung" (multiples of a random distribution, *mrd*) angegeben.

Oft reicht bereits der Wert bei einem bestimmten Winkel, die so genannte Domänenorientierungsdichte, um die Domänenkonfiguration der Probe zu beschreiben. Falls nicht anders angegeben ist im Folgenden immer die Domänenorientierung in Polungsrichtung $f_{(002)}(\Psi = 0)$ gemeint. Eine vollständig gepolte Probe, in der die polaren Achsen aller Einheitszellen in Polungsrichtung zeigen, würde zu einer Domänenorientierungsdichte von 3 *mrd* führen; eine vollständig depolarisierte Probe, in der die polaren Achsen aller Einheitszellen senkrecht zur Polungsrichtung ausgerichtet sind, ergäbe 0 *mrd* und eine unbelastete Probe 1 *mrd* [133]. Eine polykristalline Keramik lässt sich jedoch auf Grund der Kornstruktur und interner Verspannungen oder lokaler Felder nie vollständig polen, so dass die maximal zu erreichende Domänenorientierungsdichte deutlich unter 3 *mrd* liegt [134, 135].

4 Ergebnisse

Bevor der Einfluss der Temperatur (Abschnitt 4.4) oder konstanter Lasten (Abschnitt 4.5) auf das Schaltverhalten ferroelektrisch-ferroelastischer Materialien ermittelt werden soll, ist es zunächst sinnvoll den Einfluss der anregenden Lasten zu betrachten. Dabei können sowohl deren Amplitude (Abschnitt 4.1) als auch deren Frequenz (Abschnitt 4.2) variiert werden. Außerdem ist es mit Hilfe von Beugungsexperimenten möglich, den Einfluss des anregenden elektrischen Feldes oder der anregenden mechanischen Spannung auf die Domänenorientierung und die Gitterdehnung zu bestimmen (Abschnitt 4.3).

Der Übersichtlichkeit halber wird in den folgenden Kapiteln auf die Voigt-Notation zurückgegriffen.

4.1 Einfluss der Amplitude

4.1.1 Ferroelektrische Hysteresen

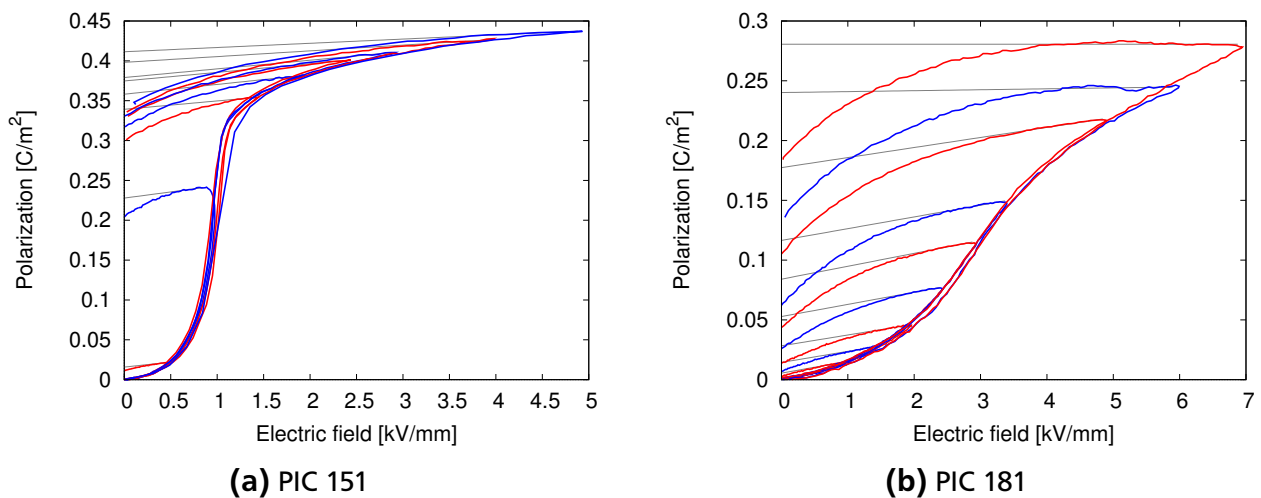
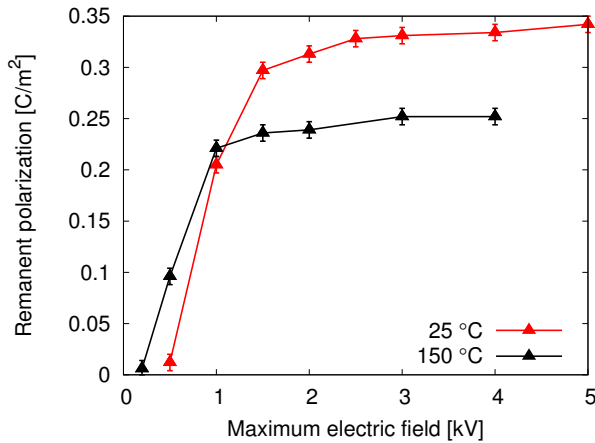


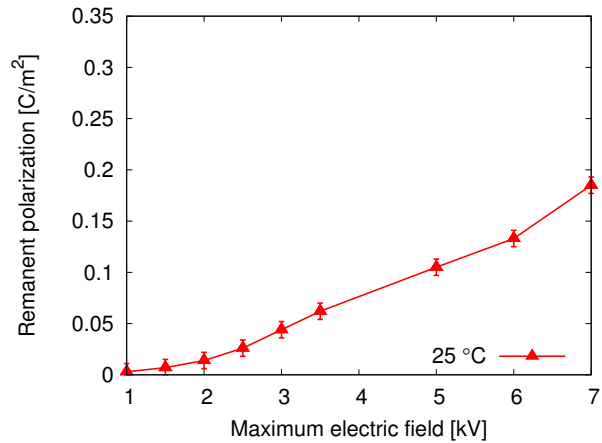
Abbildung 4.1: Polungskurven bei 25 °C für verschiedene Feldamplituden

Um die Auswirkungen einer Amplitudenänderung des anregenden elektrischen Feldes zu untersuchen, werden Polungskurven für Feldamplituden von 200 V mm^{-1} bis zu 8 kV mm^{-1} an zu Beginn vollständig ungepolten Proben der beiden unterschiedlichen PI Materialien aufgenommen (Abb. 4.1). Die Be- und Entlastungsrate beträgt dabei 100 V s^{-1} ; die Messung wird bei 25 °C und bei 150 °C durchgeführt. Dabei variiert die maximal erreichte Amplitude zwischen den Messreihen, da sie von der Durchschlagsfestigkeit der Proben vorgegeben wird. Diese wiederum hängt beispielsweise von der Temperatur, der Luftfeuchtigkeit oder der Probenqualität ab.

Im weichdotierten PIC 151 liegt das Polungsfeld bei $(1 \pm 0,06) \text{ kV mm}^{-1}$ (Abb. 4.1a). Ober-



(a) PIC 151



(b) PIC 181

Abbildung 4.2: Remanente Polarisation gewonnen aus den Polungskurven aus Abbildung 4.1 in Abhängigkeit der Feldamplitude

halb von 2 kV mm^{-1} kann mit steigender Amplituden keine Veränderung der Kurvenform mehr beobachtet werden und die Hysterese ist vollständig ausgeprägt. Die aus der Steigung der grauen Kurven aus Abbildung 4.1a bestimmte, so genannte differentielle Permittivität beträgt $\epsilon_{33} = 599 \pm 21$. Vergleicht man diese mit der mittels eines kleinen Wechselfeldes (5 V , 1 kHz) unter einem konstanten elektrischen Feld von 2 kV mm^{-1} gemessenen Permittivität $\epsilon_{33} = 1200 \pm 22$, zeigt sich eine Schwierigkeit: Auch wenn nur lineare, reversible Beiträge berücksichtigt werden, variiert die gemessene Permittivität stark mit der Messmethode, vor allem mit der Frequenz des anregenden Feldes.

Gleichzeitig mit der vollständig ausgeprägten Hysterese findet oberhalb 2 kV mm^{-1} auch kein nennenswerter Anstieg der remanenten Polarisation mit Erhöhung der Amplitude mehr statt, wie er für kleinere Amplituden vorliegt (Abb. 4.2a). Die remanente Polarisation sättigt bei $0,35 \text{ C m}^{-2}$. Bei 150 °C wird diese Sättigung zwar bereits mit kleineren Feldamplituden erreicht, aber die maximal erreichte remanente Polarisation sinkt deutlich um $0,1 \text{ C m}^{-2}$.

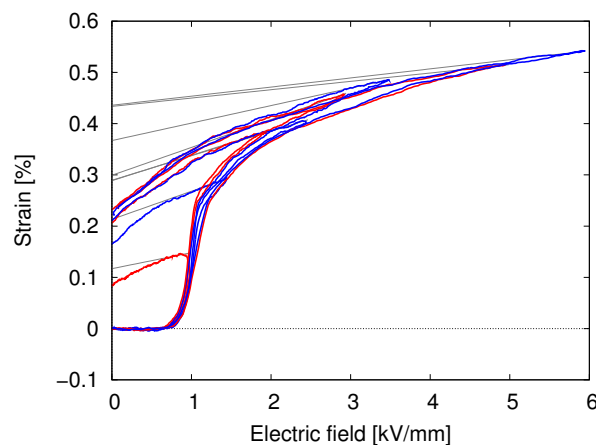


Abbildung 4.3: Zu Abbildung 4.1a gehörige Dehnungskurve an PIC 151 bei 25 °C für verschiedene Feldamplituden

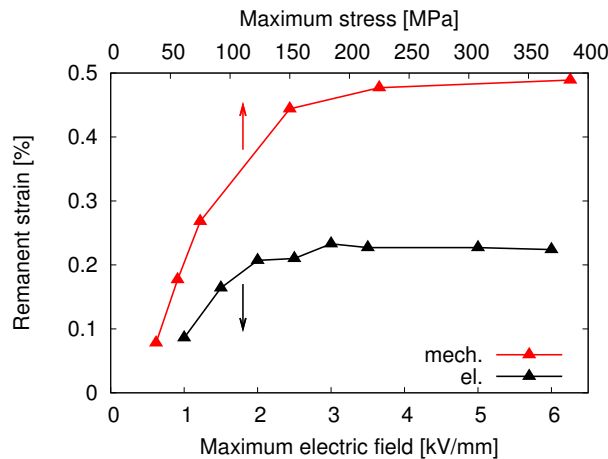


Abbildung 4.4: Elektrische remanente Dehnung in PIC 151 gewonnen aus den Dehnungskurven in Abbildung 4.3 in Abhängigkeit der Feldamplitude (schwarz); Vergleichend dazu ist die mechanische remanente Dehnung in PIC 151 gewonnen aus der ferroelastischen Hysterese in Abbildung 4.5a in Abhängigkeit der Spannungsamplitude (rot) dargestellt

Anders sehen die Polungskurven für das zehn Tage im ungepolten Zustand gealterte hartdotierte PIC 181 aus (Abb. 4.1b). An Stelle des nahezu senkrechten Anstiegs bei der Polungsfeldstärke und der folgenden flachen Steigung in PIC 151, nimmt die Polarisation mit Erhöhung des elektrischen Feldes im gesamten Bereich mit ähnlicher Steigung zu. Es gibt nicht eine Feldstärke, bei deren Erreichen Schaltvorgänge stattfinden, sondern vielmehr schalten bei Erhöhung des Feldes immer weitere Bereiche der Probe. Trotzdem lässt sich ein eindeutiger Wendepunkt erkennen und das Polungsfeld liegt bei $3,2 \text{ kV mm}^{-1}$.

Auch die remanenten Polarisation steigt nicht wie in PIC 151 an der Polungsfeldstärke abrupt an und sättigt anschließend, sondern sie steigt gleichmäßig und eine Sättigung kann mit den maximal erreichten Feldamplituden nicht beobachtet werden (Abb. 4.2b). Zieht man Abbildung 3.2a und 4.21b heran, so erwartet man für PIC 181 einen mit PIC 151 vergleichbaren Maximalwert der remanenten Polarisation von $0,35 \text{ C m}^{-2}$. Dieser wird jedoch bei Weitem nicht erreicht. Die

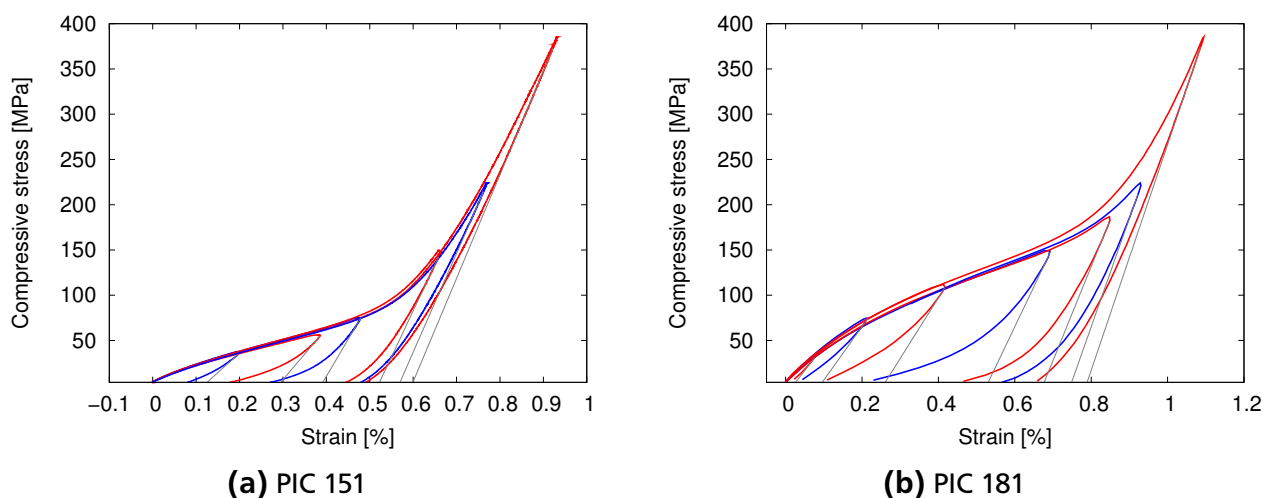


Abbildung 4.5: Ferroelastische Hysterese bei $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ für verschiedene Spannungsamplituden

Proben sind zu stark im ungepolten Zustand gealtert, so dass einmaliges Polen nicht ausreicht, die vollständig entwickelte remanente Polarisierung aufzubauen.

An PIC 181 lassen sich keine aussagekräftigen, amplitudenabhängigen Messungen bei 150 °C durchführen, da die Leitfähigkeit des Materials bei dieser Temperatur und der gewählten Belastungsrate zu groß ist.

Abbildung 4.3 zeigt die zu Abbildung 4.1a gehörigen Dehnungshysteresen. Der Kurvenverlauf von Polarisierung und Dehnung sind qualitativ vergleichbar und auch die remanente Dehnung (Abb. 4.4, schwarz) verhält sich in Abhängigkeit der Feldamplitude ähnlich wie die remanente Polarisierung, wobei der Anstieg der remanenten Dehnung an der Polungsfeldstärke weniger abrupt ausfällt.

4.1.2 Ferroelastische Hysterese

In Abbildung 4.5 handelt es sich bei der anregenden Last, deren Amplitude variiert wird, um eine mechanische Druckspannung. Die ferroelastische Hysterese wird mit einer Kraftrate von 100 N s^{-1} bei 25 °C und 100 °C aufgenommen.

In PIC 151 liegt die Koerzitivspannung bei etwa $(50 \pm 3) \text{ MPa}$. Der Anstieg der Dehnung an der Koerzitivspannung ist weniger steil als der Anstieg der Polarisierung an der Polungsfeldstärke, aber die Form der ferroelastischen und der ferroelektrischen Hysteresen ist qualitativ vergleichbar. Obwohl ein Schaltbereich und weniger eine eindeutige Koerzitivspannung vorliegt, erkennt man für Amplituden oberhalb von 150 MPa deutlich einen zweiten Bereich der Kurve, in dem die Dehnung linear mit $7,79 \cdot 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ steigt und die Hysterese voll entwickelt ist.

Entsprechend steigt die mechanische remanente Dehnung in Abhängigkeit der Spannungsamplitude in Abbildung 4.4 an der Koerzitivspannung vergleichbar mit der elektrischen remanenten Dehnung in Abhängigkeit der Feldamplitude weniger abrupt als die remanente Polarisierung an der Polungsfeldstärke. Die Sättigung wird für Spannungen oberhalb von 150 MPa beobachtet. Dabei liegt die maximale durch eine Spannung hervorgerufene mechanische remanente Dehnung von 0,49 % deutlich über der durch ein Feld hervorgerufenen von 0,23 %.

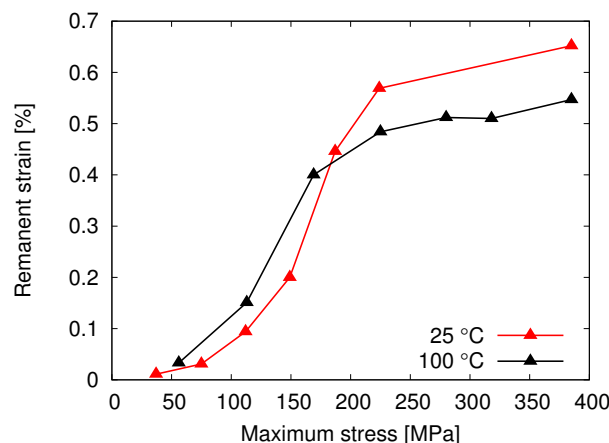


Abbildung 4.6: Mechanische remanente Dehnung in PIC 181 gewonnen aus der ferroelastischen Hysterese (vgl. Abb. 4.5b) für zwei verschiedene Temperaturen

In der hartdotierten Keramik beträgt die Koerzitivspannung ungefähr 140 *MPa*. Die höchste erreichte remanente Dehnung liegt mit 0,65 % über dem entsprechenden Wert des weichdotierten Materials (0,49 %) und die Sättigung beginnt ungefähr bei 250 *MPa*.

Abbildung 4.6 zeigt die mechanische remanente Dehnung für PIC 181 für zwei verschiedene Temperaturen. Die maximal erreichte remanente Dehnung sinkt bei 100 °C auf 0,55 % wird aber bereits bei kleineren Amplituden (200 *MPa*) erreicht. Dieses Verhalten ist mit dem Einfluss der Temperatur auf die remanente Polarisierung in Abhängigkeit der Feldamplitude in PIC 151 (Abb. 4.2a) vergleichbar.

4.2 Einfluss der Frequenz

4.2.1 Ferroelektrische Hysteresen

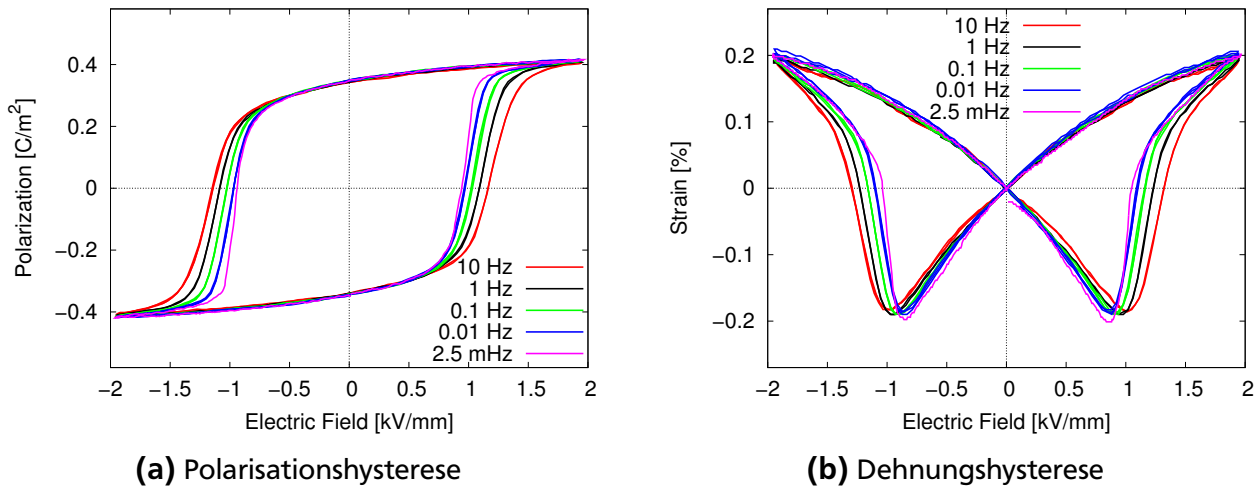
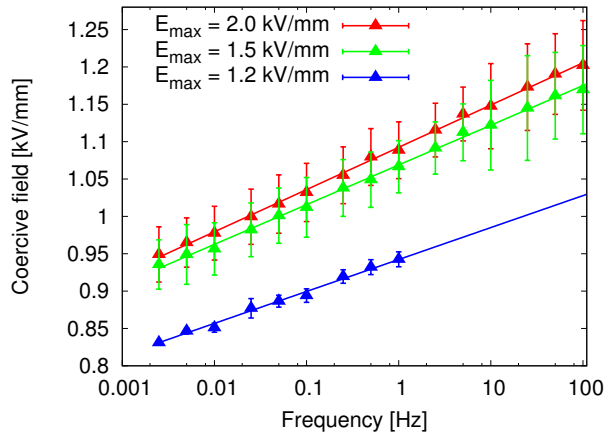


Abbildung 4.7: Ferroelektrische Hysteresen an PIC 151 bei Raumtemperatur für verschiedene Frequenzen

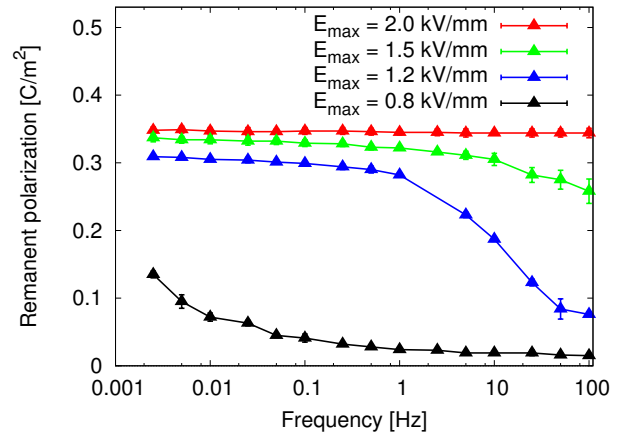
Im Folgenden wird der Einfluss der Frequenz exemplarisch bei Raumtemperatur an der weichdotierten PIC 151 Keramik untersucht. Dabei werden die frequenzabhängigen Hysteresen für vier verschiedene Feldamplituden gemessen. Wie den mit einer Amplitude von 2 kV mm^{-1} aufgenommenen ferroelektrischen Hysteresen in Abbildung 4.7 zu entnehmen ist, führt eine Änderung der Frequenz des anregenden elektrischen Feldes im Bereich zwischen $2,5 \text{ mHz}$ und 10 Hz vor allem zu einer Änderung des Koerzitivfeldes. Dieses steigt logarithmisch mit steigender Frequenz (Abb. 4.8a). Aber auch eine Formänderung der Hysterese kann beobachtet werden. Der Anstieg beziehungsweise Abfall der Polarisation an der Koerzitivfeldstärke ist für größere Frequenzen weniger steil und die untere Spitze der Dehnungshysterese ist abgeflacht. Dies deutet auf eine Vergrößerung des Feldstärkenbereichs hin, in dem Schaltvorgänge im Material stattfinden.

Die remanente Polarisation ist frequenzunabhängig sofern die ferroelektrische Hysterese voll ausgeprägt ist (Abb. 4.8b). Die Änderung der Dehnung ist aus der Hysterese schwer zu erkennen, weswegen die Gesamt- und die positive Dehnung in Abbildung 4.8c über der Frequenz aufgetragen sind. Hier zeigt sich ein leichter Einfluss der Frequenz. Die Gesamtdehnung sinkt mit steigender Frequenz von $0,4 \text{ \%}$ auf $0,37 \text{ \%}$. Zu bemerken ist, dass der bezüglich der remanenten Dehnung positive Anteil der Gesamtdehnung ebenfalls um $0,03 \text{ \%}$ fällt, während der entsprechende, negative Anteil der Gesamtdehnung unverändert bleibt.

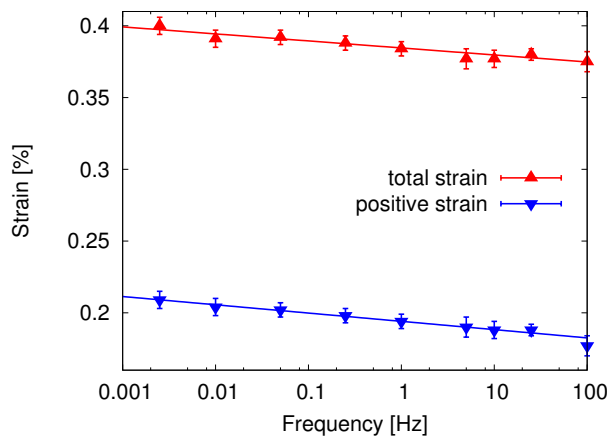
Abbildung 4.8b zeigt, dass bei kleineren Feldamplituden für die hohen Frequenzen kaum noch eine remanente Polarisation im Material erzeugt werden kann. Dies lässt sich mit Hilfe des steigenden Koerzitivfeldes erklären: Da das Koerzitivfeld bei größeren Frequenzen höher ist, reicht die angelegte Feldamplitude nicht mehr aus, das Material gänzlich umzupolen und die Hysterese vollständig zu entwickeln. Deswegen fällt auch das Koerzitivfeld mit sinkender Feldamplitude.



(a) Koerzitivfeld



(b) Remanente Polarisation



(c) Gesamtdehnung und positive Dehnung

Abbildung 4.8: Aus den ferroelektrischen Hysteresen (vgl. Abb. 4.7) gewonnene Kenngrößen in Abhängigkeit der Frequenz; Dargestellt für verschiedenen Feldamplituden

4.2.2 Ferroelastische Hysterese

Der experimentelle Aufbau zur mechanischen Belastung der Probe lässt nur einen sehr eingeschränkten Frequenzbereich zwischen $0,12 \text{ mHz}$ ($\hat{=} 5 \text{ Ns}^{-1}$) und $14,7 \text{ mHz}$ ($\hat{=} 607 \text{ Ns}^{-1}$) zu. Die entsprechenden Änderungen der ferroelastischen Hysterese (Abb. 4.9a) liegen nur teilweise außerhalb des Messfehlers. Für die Entwicklung der Dehnung des weichdotierten PIC 151 Materials lässt sich jedoch eine Tendenz ablesen (Abb. 4.9b). Wie im Fall der elektrischen Anregung fallen die maximale und die remanente Dehnung mit steigender Frequenz der anregenden mechanischen Spannung.

Eine vergleichbare Messung für die PIC 181 Keramik zeigt ebenfalls einen Abfall der remanenten Dehnung um $0,05\%$ wenn die Frequenz von $0,24 \text{ mHz}$ ($\hat{=} 10 \text{ Ns}^{-1}$; offene Raute) auf $2,4 \text{ mHz}$ ($\hat{=} 100 \text{ Ns}^{-1}$; offenes Dreieck) steigt (Abb. 4.10). Zusätzlich zu den Kenngrößen der ferroelastischen Hysterese wird für PIC 181 auch die Entwicklung der ferroelastischen Hysterese und deren Kenngrößen mit der Zyklenzahl untersucht, da man auf Grund der elektrischen Messungen für das hartdotierte Material einen Einfluss der Zyklenzahl erwartet. Tatsächlich ist der Einfluss

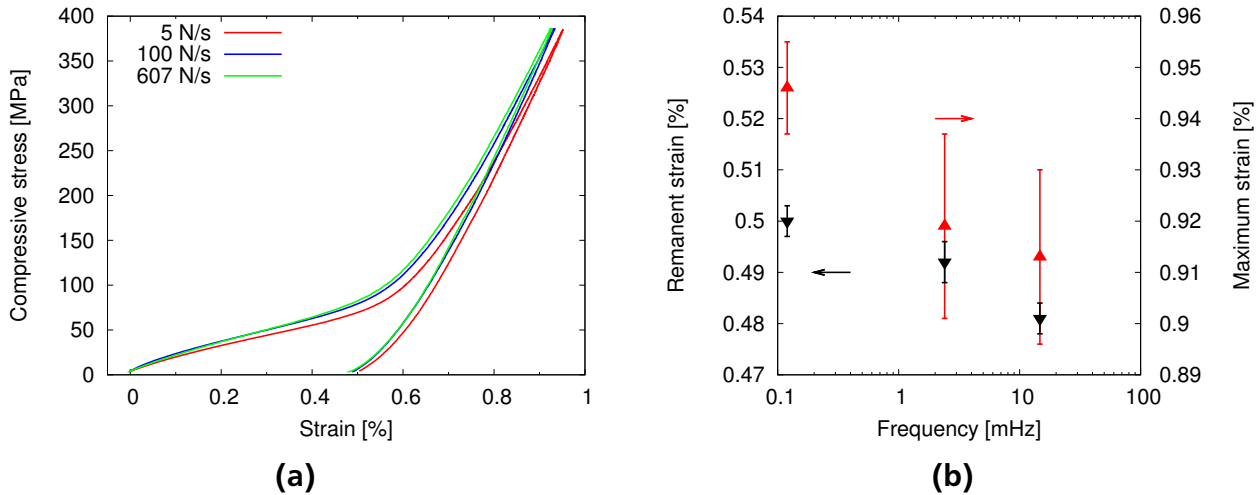


Abbildung 4.9: Ferroelastische Hysteresen an PIC 151 bei Raumtemperatur für verschiedene Frequenzen (a); Daraus gewonnene maximale und remanente Dehnung in Abhängigkeit der Frequenz (b)

unter mechanischer Anregung mit einer Spannungsamplitude von 385 MPa aber sehr gering. Nach drei Zyklen ist die remanente Dehnung voll ausgeprägt und es lässt sich kein Unterschied in der Entwicklung mit der Zyklenzahl für die beiden verschiedenen Frequenzen erkennen (Abb. 4.10). In PIC 151 kann wie erwartet kein Einfluss der Zyklenzahl festgestellt werden. All diese Messungen werden mit einer Spannungsamplitude von 385 MPa durchgeführt. Interessanterweise zeigt sich für eine Spannungsamplitude von 150 MPa ein umgekehrtes Verhalten: Man sieht einen Anstieg in der remanenten Dehnung um $0,04\%$ wenn die Frequenz von $0,24 \text{ mHz}$ ($\hat{=} 10 \text{ N s}^{-1}$; volle Raute) auf $2,4 \text{ mHz}$ ($\hat{=} 100 \text{ N s}^{-1}$; volles Dreieck) steigt (Abb. 4.10). Auch wenn die Entwicklung der remanenten Dehnung mit der Zyklenzahl deutlich ausgeprägt ist, findet sich auch bei der Anregung mit einer Spannungsamplitude von 150 MPa kein Unterschied in der Entwicklung für die beiden Frequenzen.

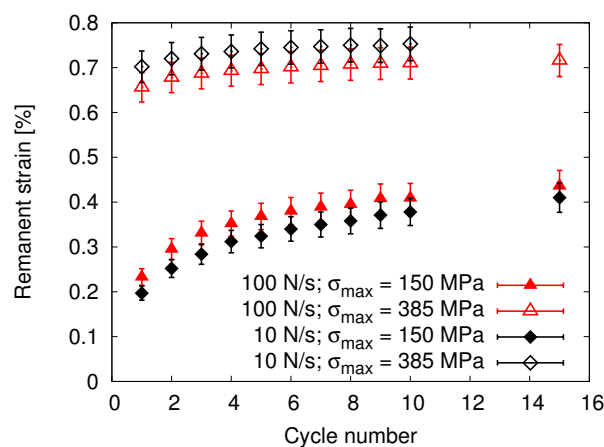


Abbildung 4.10: Remanente Dehnung gewonnen aus der ferroelastischen Hysterese an PIC 181 bei 25°C für zwei Frequenzen und zwei Spannungsamplituden als Funktion der Zyklenzahl

4.3 Strukturbestimmung

Neben dem bisher untersuchten, makroskopischen Materialverhalten stellt sich auch die Frage nach den mikroskopischen Ursachen. Dazu wird die Struktur der Proben und deren Änderung unter elektrischer und mechanischer Anregung mit Hilfe von Beugungsexperimenten untersucht. Von Interesse ist dabei sowohl die Domänenkonfiguration als auch die Gitterdehnung.

4.3.1 Domänenkonfiguration

Änderung während elektrischer und mechanischer Anregung

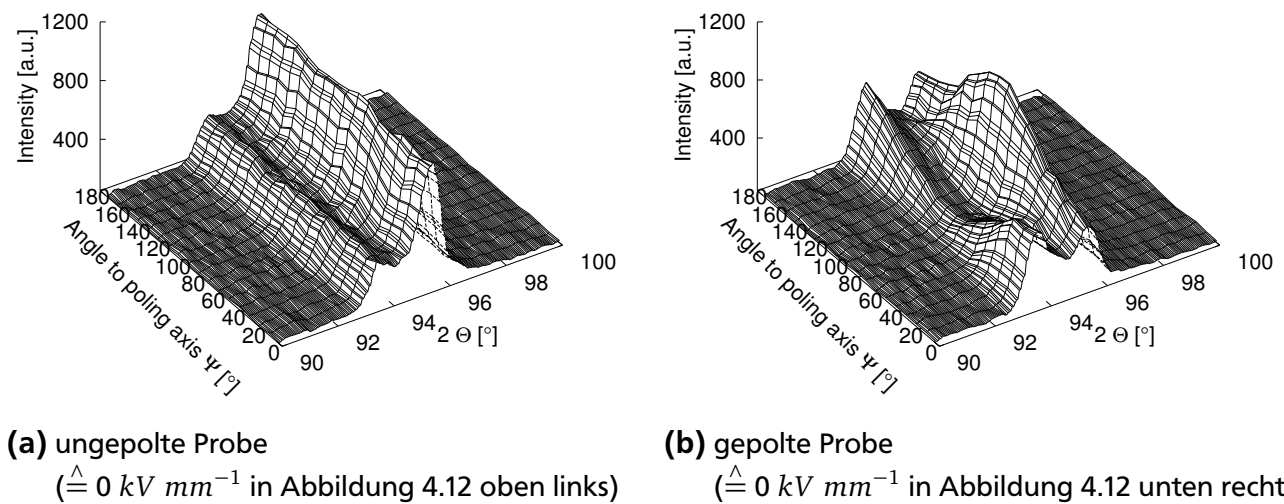


Abbildung 4.11: Ausschnitt eines Diffraktogramms, der den aufgespaltenen 200-Reflex beinhaltet, aus Neutronenbeugungsexperimenten an einer ungepolten und einer gepolten PIC 151 Probe für verschiedene Winkel Ψ zwischen dem Streuvektor und der Polungsrichtung der Probe

In Abbildung 4.11 ist exemplarisch ein Ausschnitt des Diffraktogramms der ungepolten und der gepolten Probe und damit des Ausgangs- und des Endzustands der elektrischen Anregung dargestellt. Abbildung 4.12 zeigt, wie sich die Domänenorientierungsverteilung von PIC 151 unter dem Einfluss des anregenden Feldes ändert. Zu Beginn in der ungepolten Probe beträgt die Domänenorientierungsdichte $f_{(002)}(\psi)$ etwa 1,0 mrd für alle Winkel. Die Tatsache, dass die Werte geringfügig oberhalb von 1,0 mrd liegen, lässt sich auf eine Intensitätsverschiebung im Vergleich zur ungepolten Referenzprobe zurückführen. Aus dem Vergleich von fünf ungepolten Referenzproben lässt sich ein Fehler der Domänenorientierungsdichte von 0,1 mrd abschätzen. Da die Domänenorientierungsdichten aller Winkel aber den gleichen Wert aufweisen, liegt im Material eine statistische Orientierungsverteilung der polaren Achsen vor. Erhöht man das anregende elektrische Feld, so wächst ab einer Feldstärke von 0,8 $kV\ mm^{-1}$ die Anzahl der Einheitszellen, deren polare Achse parallel zum elektrischen Feld ($\psi = 0^\circ$) ausgerichtet ist, bis die Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung bei 2 $kV\ mm^{-1}$ einen Wert von 1,8 mrd er-

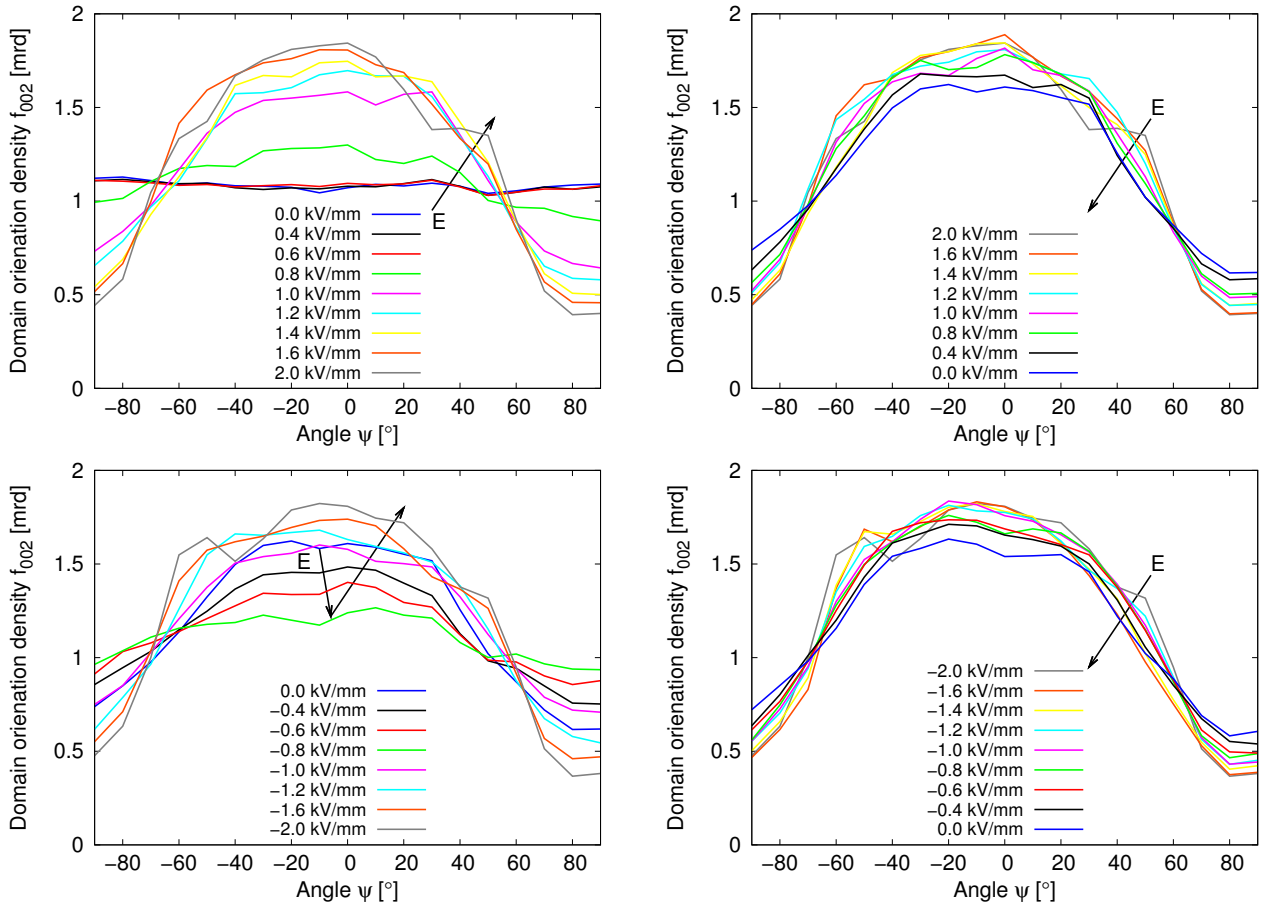


Abbildung 4.12: Domänenorientierungsverteilungsfunktion von PIC 151 bei Raumtemperatur unter elektrischem Feld; Jede Teilabbildung entspricht jeweils einem Viertel der zugehörigen ferroelektrischen Hysterese

reicht. Gleichzeitig nimmt sie senkrecht zum elektrischen Feld ($\psi = 90^\circ / -90^\circ$) auf $0,4 \text{ mrd}$ ab (Abb. 4.12 oben links). Diese Domänenorientierungsverteilung bleibt zu großen Teilen erhalten, auch wenn das elektrische Feld wieder abnimmt. Bei 0 kVmm^{-1} ergeben sich Domänenorientierungsdichten von $1,5 \text{ mrd}$ in Polungsrichtung und $0,6 \text{ mrd}$ senkrecht dazu (Abb. 4.12 oben rechts). Verringert man das elektrische Feld weiter in den negativen Bereich, so nähert sich die Verteilungsfunktion bis $-0,8 \text{ kVmm}^{-1}$ wieder der statistischen Verteilung ohne diese jedoch zu erreichen. Für $-1,0 \text{ kVmm}^{-1}$ springt die Domänenorientierungsverteilung auf Werte, wie sie nach der ersten Polung bei 0 kVmm^{-1} vorlagen ($1,5 \text{ mrd}$ in Polungsrichtung und $0,6 \text{ mrd}$ senkrecht dazu). Es wiederholt sich das Verhalten, das für entsprechende positive Felder beobachtet werden kann.

Trägt man die Domänenorientierungsdichte parallel und senkrecht zur Polungsrichtung $f_{(002)}(0^\circ)$ und $f_{(002)}(90^\circ)$ als Funktion des anregenden Feldes auf, so ergibt sich Abbildung 4.13. Wie erwartet starten beide Domänenorientierungsdichten bei $1,0 \text{ mrd}$ und bilden dann eine Schmetterlingshysterese aus, wobei die der senkrechten Domänenorientierungsdichte an der ($y=1$)-Achse gespiegelt ist.

Vergleichbare Messungen werden auch unter mechanischer Druckspannung durchgeführt. Abbildung 4.14 zeigt die Domänenorientierungsdichte in Richtung der Druckspannung. Um den

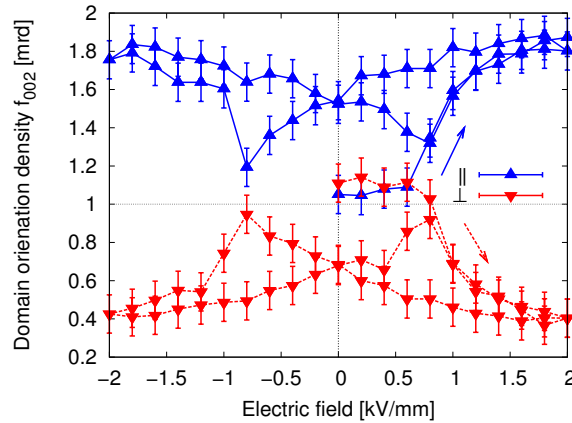
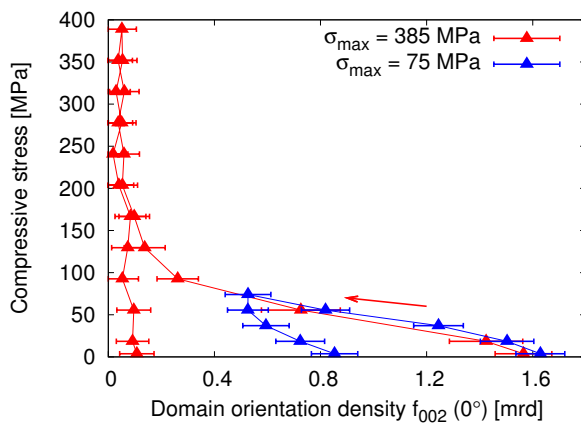
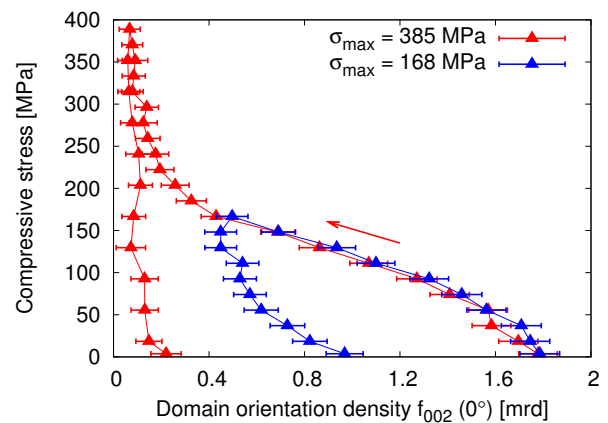


Abbildung 4.13: Aus Abbildung 4.12 gewonnene Domänenorientationsdichte parallel und senkrecht zur Polungsrichtung für PIC 151 als Funktion der anregenden Feldstärke

beobachteten Effekt der Depolarisierung zu verstärken, werden für die Messung zuvor in Spannungsrichtung gepolte Proben verwendet. Der Vergleich zwischen einer gepolten und einer ungepolten Probe findet sich in Abschnitt 4.5.4. Die Domänenorientationsdichte der gepolten Probe in Polungsrichtung liegt bei 1,6 *mrd* für PIC 151 und 1,8 *mrd* für PIC 181 und sinkt unter dem Einfluss einer mechanischen Spannung auf 0,1 *mrd*. Dabei wird dieser Wert im weichdotierten PIC 151 bereits bei 150 MPa, im hartdotierten PIC 181 erst ab 250 MPa erreicht. Dies entspricht der Spannung, bei der für das jeweilige Material die ferroelastische Hysterese vollständig ausgeprägt ist.



(a) PIC 151



(b) PIC 181

Abbildung 4.14: Domänenorientationsdichte parallel zur Polungsrichtung für jeweils zwei Spannungsamplituden bei Raumtemperatur als Funktion der anregenden Druckspannung

Zustand nach elektrischer und mechanischer Anregung

In den Abschnitten 4.5.1 und 4.5.3 wird der Einfluss einer zusätzlichen, konstanten Last auf die ferroelektrischen und ferroelastischen Hysteresen untersucht. Da direkte Beugungsexperimente unter einer kombinierten elektromechanischen Belastung nicht möglich sind, wird stattdessen die Domänenorientierungsverteilung in bereits zuvor belasteten Proben untersucht. Dabei führen neun verschiedene Belastungsszenarien zu den Polungszuständen A - I. Zusätzlich wird als Referenz auch immer eine unbelastete Probe untersucht, da die Werte der unbelasteten Probe benötigt werden um die Domänenorientierungsverteilung zu berechnen (vgl. Abschnitt 3.4.5). Polungszustand A beschreibt die feldgekühlt gepolte Probe. Die Polungszustände B - I sind me-

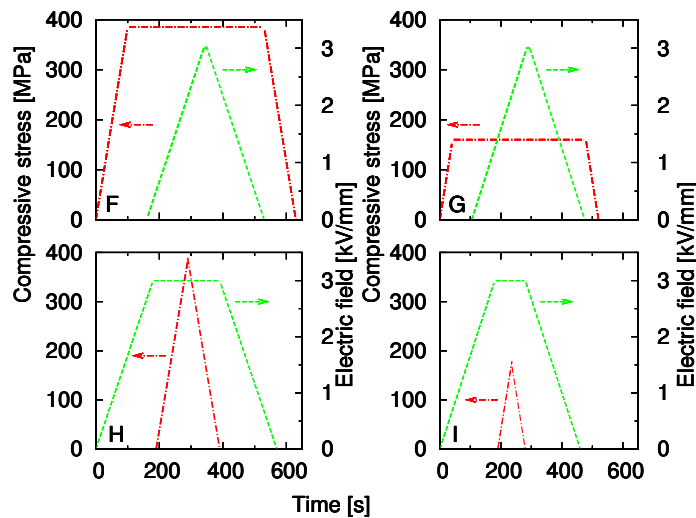


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der Belastungsszenarien F bis I

chanisch belastet. Dabei beträgt die Spannungsamplitude für die Polungszustände B,D,F und H 385 MPa für beide Materialien. Die PIC 151 Proben für die Polungszustände C,E,G und I werden bis 56 MPa belastet, die entsprechenden PIC 181 Proben bis 168 MPa . In Belastungsszenario B und C werden die Proben der reinen Druckspannung ausgesetzt und für Polungszustand D und E werden zuvor feldgekühlt gepolte Proben der Druckspannung ausgesetzt. Die Polungszustände F - I entsprechen kombinierten elektromechanischen Belastungsszenarien (Abb. 4.15). In Belastungsszenario F und G wird mit 100 N s^{-1} auf 385 MPa und 168 MPa für PIC 181 beziehungsweise 56 MPa für PIC 151 mechanisch belastet. Bei dieser Spannung verbleibt die Probe für 60 s , bevor zusätzlich ein elektrisches Feld von 2 kV mm^{-1} für PIC 151 beziehungsweise 3 kV mm^{-1} für PIC 181 mit einer Belastungsrate von 100 V s^{-1} aufgebracht wird. Für 10 s wirken beide Lasten. Anschließend wird zuerst das Feld und dann die Spannung mit den entsprechenden Belastungsraten wieder zurückgenommen. Die Polungszustände H und I werden erzeugt, indem die Proben zuerst mit 2 kV mm^{-1} beziehungsweise 3 kV mm^{-1} elektrisch belastet werden. Dieses Feld liegt zunächst für 10 s an bevor die Proben zusätzlich bis zu der jeweiligen Spannungsamplitude mechanisch zu be- und entlastet werden. Anschließend wird auch elektrisch entlastet. Tabelle 4.1 enthält den piezoelektrischen Koeffizienten für die verschiedenen untersuchten Polungszustände.

Abbildung 4.16a und 4.16b zeigen die Domänenorientierungsverteilung für die mit 56 MPa beziehungsweise 168 MPa belasteten Proben und zum Vergleich die der feldgekühlt gepolten

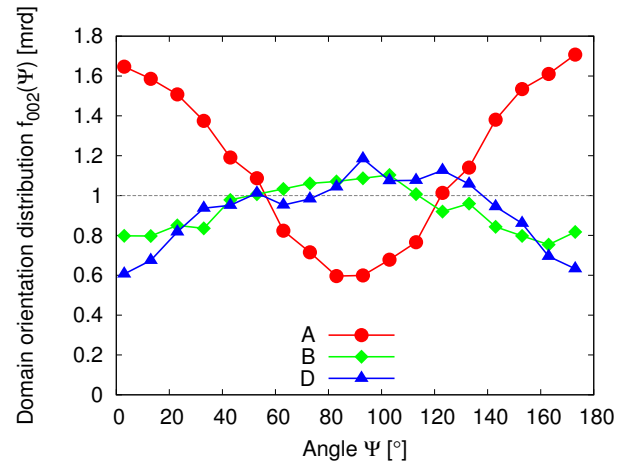
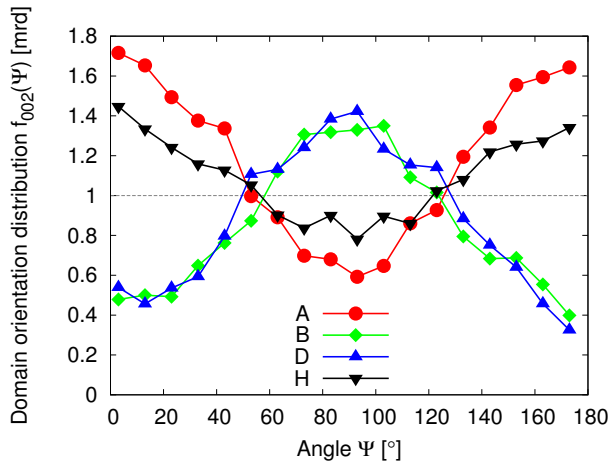
Tabelle 4.1: Piezoelektrische Koeffizienten für die verschiedenen Polungszustände

Polungszustand	PIC 151 $\frac{d_{33}}{pC \text{ } N^{-1}}$	PIC 181 $\frac{d_{33}}{pC \text{ } N^{-1}}$
A	505	270
B	0	0
C	0	0
D	121	138
E	517	270
F	20	5
G	370	12
H	511	67
I	458	53
D bei 100 °C	86	67
D bei 200 °C	65	41
D bei 300 °C	0	41

Probe (A). Der Übersichtlichkeit halber ist dabei die Domänenorientierungsverteilung von Polungszustand I nicht aufgetragen. Sie ist in PIC 151 vergleichbar mit der von Polungszustand E und in PIC 181 mit der von Polungszustand C. Abbildung 4.16c und 4.16d zeigen die Domänenorientierungsverteilung für die mit 385 MPa belasteten Proben und ebenfalls die der feldgekühlt gepolten Probe zum Vergleich. Die Domänenorientierungsverteilung von Polungszustand F entspricht der von Polungszustand D und ist deshalb nicht aufgetragen. In PIC 181 entspricht zudem die Domänenorientierungsverteilung von Polungszustand H der von Polungszustand B.

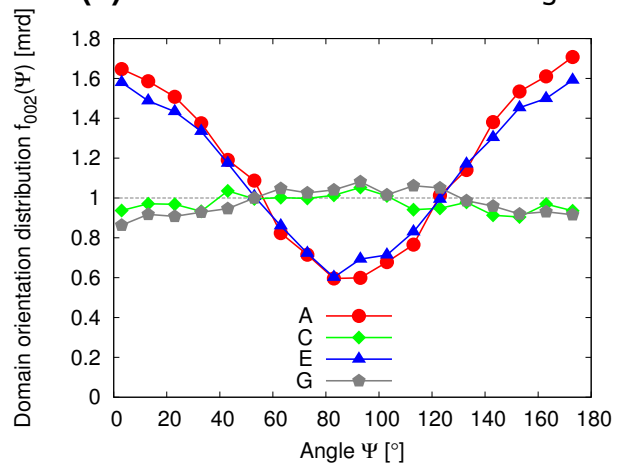
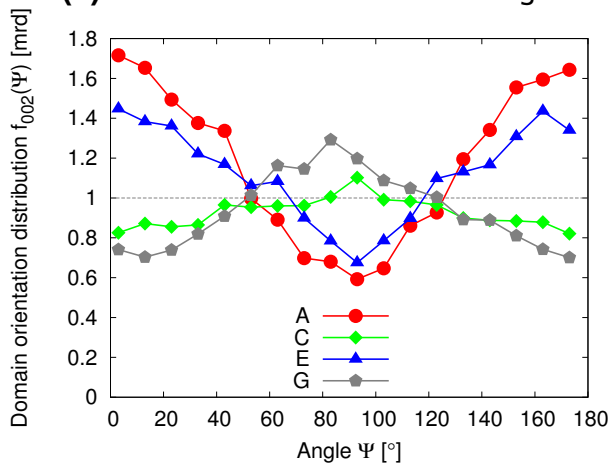
Der feldgekühlt gepolte Polungszustand A zeigt die erwartete Domänenorientierungsverteilung mit einer Domänenorientierungsdichte von 1,6 *mrd* in Polungsrichtung und 0,6 *mrd* senkrecht dazu (vgl. Abb. 4.13). Diese Verteilung unterscheidet sich auch nicht für die verschiedenen Materialien. Anders ist das im mechanisch depolarisierten Zustand B: In PIC 151 zeigt dieser eine deutlich vom ungepolten Referenzzustand abweichende Domänenorientierungsverteilung von derselben Stärke wie die des gepolten Zustands A aber mit entgegengesetztem Vorzeichen mit einer Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung von 0,5 *mrd*. In PIC 181 dagegen ist die Abweichung vom Referenzzustand nur sehr schwach ausgeprägt mit einer Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung von 0,8 *mrd*. In keinem Material jedoch weist die Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung den Wert von 0,1 *mrd* auf, der direkt nach der mechanischen Belastung erreicht wird (vgl. Abb. 4.14). Interessanterweise kann man die Abweichung vom Referenzzustand in PIC 181 vergrößern, indem man die Probe vor der mechanischen Belastung feldgekühlt polt (D). PIC 151 zeigt für Zustand B und D annähernd vergleichbare Verteilungen.

Tabelle 4.2 zeigt neben der Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung die remanente Dehnung, die von Belastungsszenario A, B und D hervorgerufen wird (vgl. Abb. 4.3 und 4.42).



(a) PIC 151 unter 385 MPa Belastung

(b) PIC 181 unter 385 MPa Belastung



(c) PIC 151 unter 56 MPa Belastung

(d) PIC 181 unter 168 MPa Belastung

Abbildung 4.16: Domänenorientierungsverteilung für die Polungszustände A - I

Übersteigt die Druckspannung die Koerzitivspannung nur wenig (C) zeigen beide Materialien nahezu die Domänenorientierungsverteilung der ungepolten Referenz, wobei in PIC 151 eine leichte Depolarisierung zu erkennen ist. Der feldgekühlt gepolte und anschließend mit 56 MPa beziehungsweise 168 MPa belastete Zustand (E) zeigt ebenfalls kaum einen Einfluss der Druckbelastung, sondern vielmehr die Domänenorientierungsverteilung der ausschließlich gepolten Probe. Dabei ist auch hier für PIC 151 eine leichte Depolarisierung zu beobachten. Diese Beobachtung überrascht, wenn man sie mit Abbildung 4.14 vergleicht, in der eine feldgekühlt gepolte Probe nach der mechanischen Belastung mit 56 MPa beziehungsweise 168 MPa unabhängig vom Material eine Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung von 1,0 mrd aufweist.

Bemerkenswert ist, dass Polungszustand F und Polungszustand D für beide Materialien die gleiche Domänenorientierungsverteilung aufweisen, obwohl sich der piezoelektrische Koeffizient beider Zustände unterscheidet. Hier zeigt sich deutlich, dass rein elektrische und mechanische Charakterisierung ohne Strukturbestimmung nicht ausreicht das vollständige Materialverhalten zu erfassen. Polungszustand G liegt mit seiner Domänenorientierungsverteilung zwischen den Zuständen C und B, ist also teilweise depolarisiert. Offensichtlich ist sowohl für Zustand F als auch für Zustand G die mechanische Belastung dominant.

Der größte Unterschied zwischen den beiden Materialien zeigt sich bei den Polungszuständen H und I. Auch wenn in PIC 151 die Domänenorientierungsverteilung von Zustand H und I nicht

Tabelle 4.2: Vergleich der Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung mit der remanenten Dehnung für ausgewählte Belastungsszenarios

Polungszustand	PIC 151		PIC 181	
	$\frac{f_{(002)}(0^\circ)}{mrd}$	$\frac{S^r}{\%}$	$\frac{f_{(002)}(0^\circ)}{mrd}$	$\frac{S^r}{\%}$
A	1,6	0,20	1,6	0,19
B	0,5	0,27	0,8	0,17
D	0,4	0,49	0,7	0,65

ganz so stark ausgeprägt ist wie von Zustand A, polt das angelegte elektrische Feld die Probe, während in PIC 181 für Zustand H und I die Domänenorientierungsverteilung der entsprechenden depolarisierten Probe vorliegt.

Ein unerwartetes Ergebnis liefert der Vergleich der mittels volumensensitiver Neutronenbeugung und mittels oberflächensensitiver Röntgenbeugung bestimmten Domänenorientierungsverteilungen. Während die Neutronenbeugungsexperimente in Transmissionsgeometrie vorgenommen werden, werden die Röntgenbeugungsexperimenten in Reflektionsgeometrie durchgeführt. In Abbildung 4.17 ist die mittels Röntgenbeugung bestimmte Domänenorientierungsverteilung für eine ausschließlich feldgekühlt gepolte Probe (A), eine ausschließlich mit einer Druckspannung von 385 MPa belastete Probe (B) und eine feldgekühlt gepolte und anschließend mit 385 MPa mechanisch depolarisierte Probe (D) aufgetragen. In PIC 151 weisen die Ergebnisse beider Beugungsexperimente eine gute Übereinstimmung auf. Das Schaltverhalten nahe der Oberfläche und im Inneren der Probe ist identisch. Anders ist das für PIC 181. Die feldgekühlt gepolte Probe weist im Vergleich zu Abbildung 4.16d an der Oberfläche eine etwas flachere Domänenorientierungsverteilung auf ($f_{(002)}(\Psi = 0^\circ) = 1,5 \text{ mrd}$). Die mechanisch depolarisierte Probe und die feldgekühlt gepolte und anschließend mechanisch depolarisierte Probe zeigen an der Oberfläche die statistische Domänenorientierungsverteilung einer ungepolten Probe.

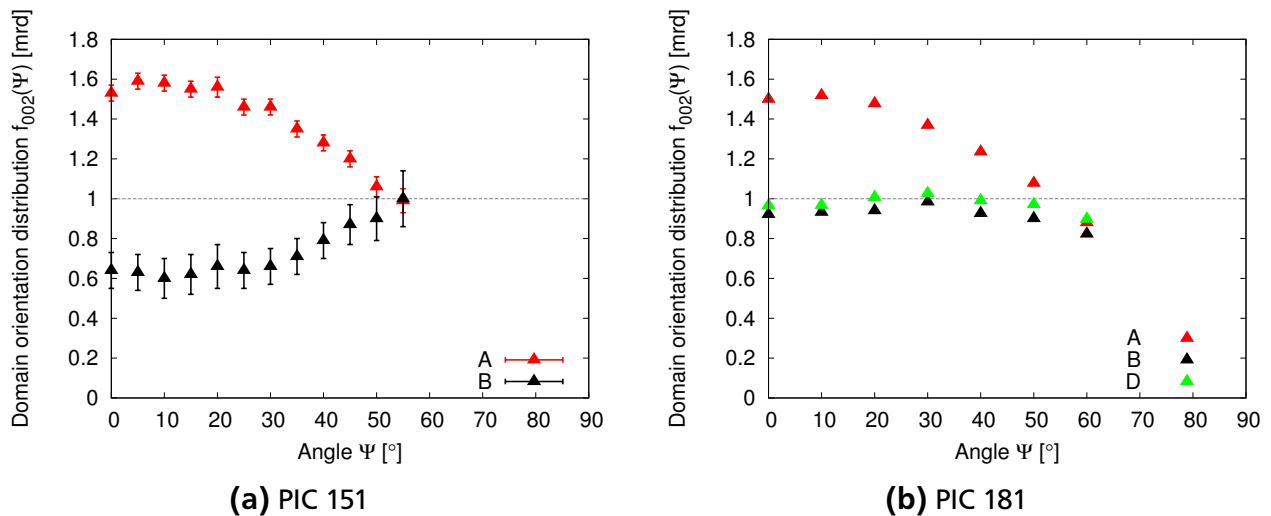


Abbildung 4.17: Domänenorientierungsverteilung für verschiedene Polungszustände bestimmt mit oberflächensensitiven Röntgenbeugungsexperimenten

4.3.2 Gitterdehnung

Aus den Beugungsexperimenten unter Last kann neben der Domänenorientierung auch die intrinsische Gitterdehnung gewonnen werden. Abbildung 4.18 zeigt die Gitterdehnung jeweils parallel und senkrecht zum elektrischen Feld für verschiedenen kristallographische Ebenen. Wie erwartet bleibt die Gitterdehnung der Einheitszellen, deren polare Achse senkrecht zum elektrischen Feld ausgerichtet ist, sowohl in Feldrichtung ((200) \parallel) als auch senkrecht dazu ((002) \perp) unter dem Einfluss dieses Feldes relativ konstant. Interessanterweise ändert sich jedoch auch die Gitterdehnung der Einheitszellen, deren polare Achse in Feldrichtung ausgerichtet ist, um weniger als 0,1 %. Dabei beobachtet man wie erwartet eine positive Änderung in Feldrichtung ((002) \parallel) und eine negative senkrecht dazu ((200) \perp). Die größte Änderung der Gitterdehnung zeigen Bereiche der Probe, deren (111)-Ebenen parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet sind. Hier beobachtet man nicht nur eine um eine Größenordnung größere nichtlineare Änderung, sondern sogar eine irreversible remanente Änderung von 0,2 %.

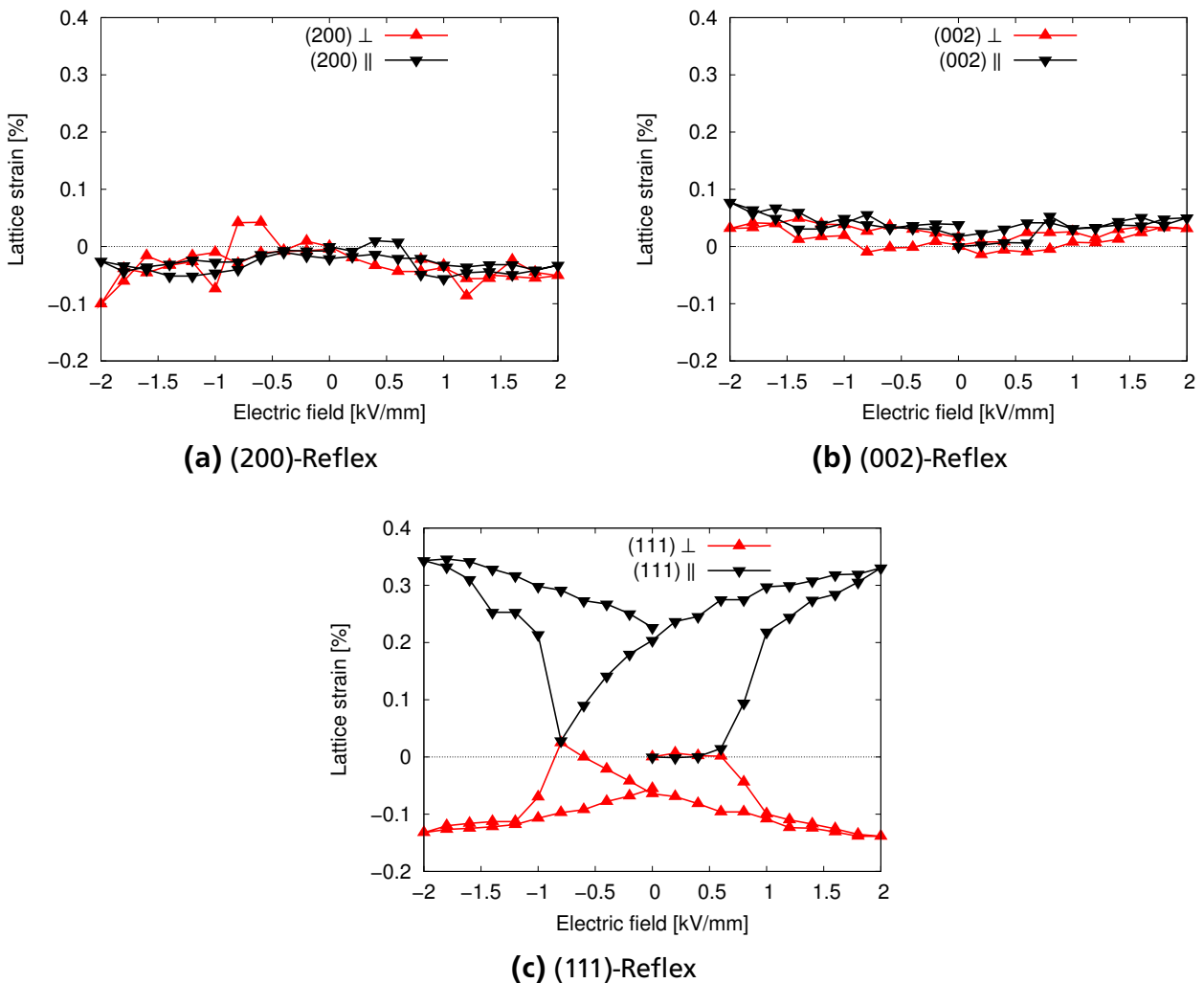


Abbildung 4.18: Aus der Reflexposition bestimmte Gitterdehnung jeweils parallel und senkrecht zur Polungsrichtung für unterschiedliche kristallographische Ebenen in Abhängigkeit der anregenden Feldstärke

4.4 Einfluss der Temperatur

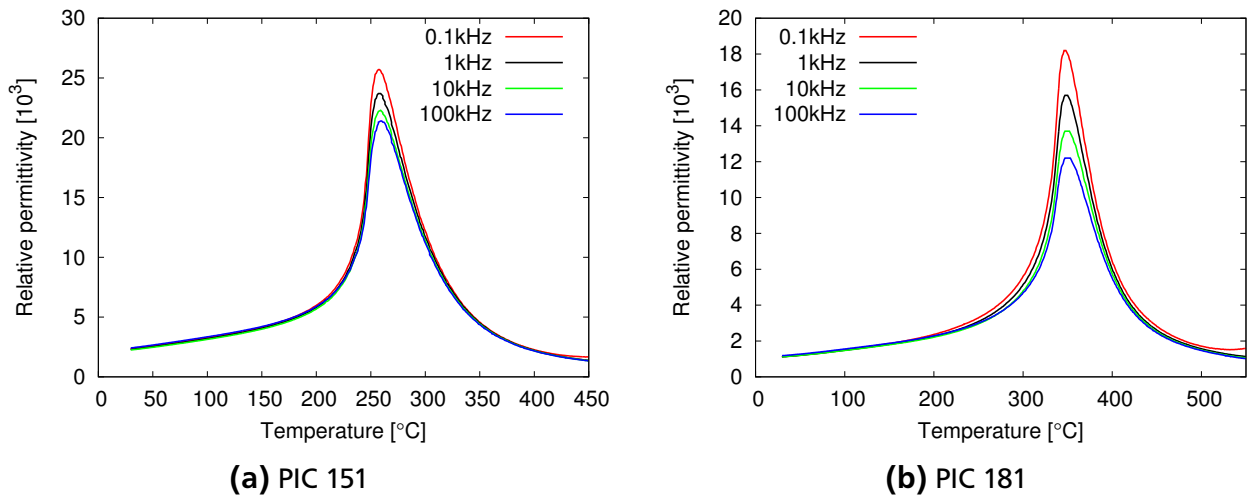


Abbildung 4.19: Temperaturabhängige relative Permittivität von gepolten Proben für vier Frequenzen

Bevor die Temperaturabhängigkeit der ferroelektrischen und ferroelastischen Hysteresen genauer untersucht wird, soll zunächst die Phasenübergangs- oder Curie-Temperatur des Materials über die temperaturabhängige Permittivität bestimmt werden.

Abbildung 4.19 zeigt die relative Permittivität beider PI Materialien im Temperaturbereich zwischen 25 °C und 500 °C für vier Frequenzen zwischen 0,1 kHz und 100 kHz an zu Beginn gepolten Proben. Das Maximum der relativen Permittivität liegt unabhängig von der Frequenz bei 260 °C für die PIC 151 Keramik und bei 349 °C für die PIC 181 Keramik. Führt man dieselbe Messung an ungepolten Proben durch oder betrachtet die Permittivität während des Abkühlens, so findet sich das Maximum bei der gleichen Temperatur. Lediglich für Temperaturen unterhalb

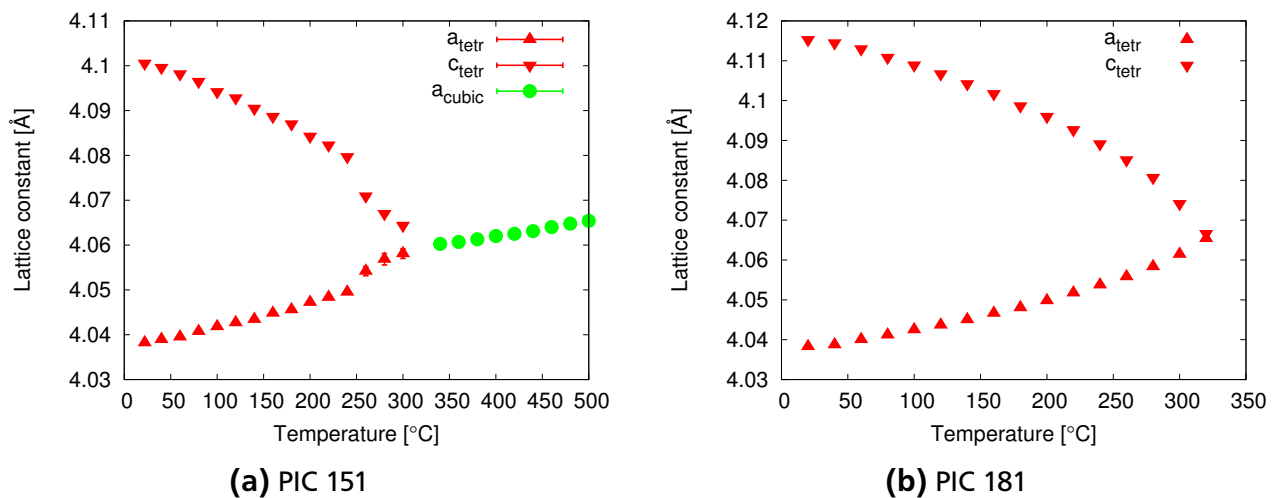


Abbildung 4.20: Aus der Reflexposition bestimmte Gitterdehnung als Funktion der Temperatur aus [136] (PIC 151) beziehungsweise zur Verfügung gestellt von Manuel Hinterstein (Strukturforschung, Technische Universität Darmstadt) (PIC 181)

von 250 °C zeigt sich ein Unterschied: Die gepolten Proben weisen eine um ungefähr 870 (PIC 151) beziehungsweise 160 (PIC 181) größere relative Permittivität auf.

Abbildung 4.20 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Gitterparameter, die aus den Reflexpositionen in Beugungsexperimenten bestimmt werden. Dabei ist deutlich zu erkennen, dass die tetragonale Verzerrung mit steigender Temperatur abnimmt, bis es zu einer kubischen Struktur kommt.

4.4.1 Ferroelektrische Hysteresen

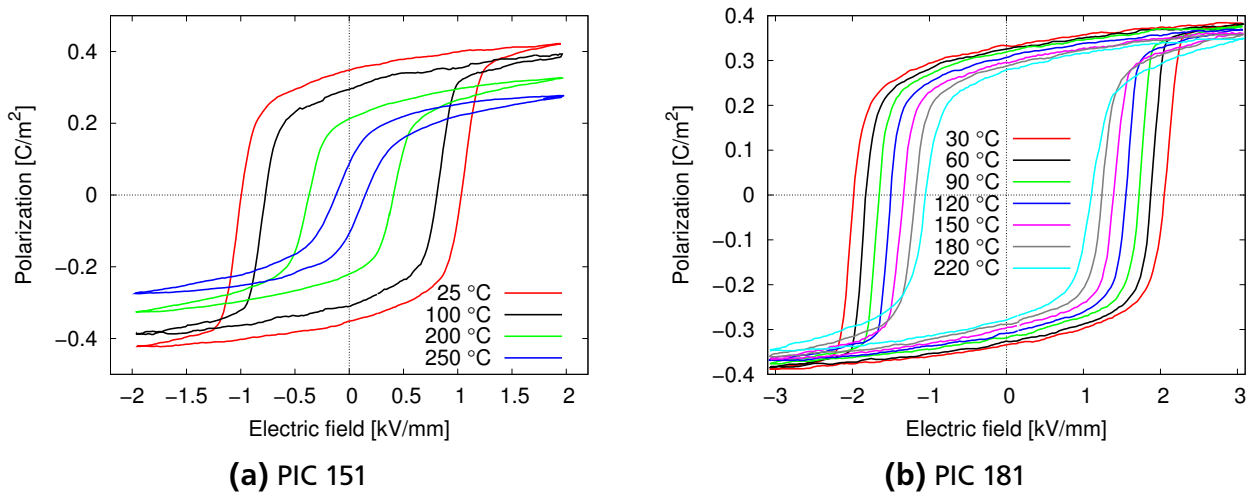


Abbildung 4.21: Ferroelektrische Polarisationshysteresen für verschiedenen Temperaturen

Wie aus Abbildung 4.21 zu entnehmen ist, wird die ferroelektrische Polarisationshysteresen für beide PI Materialien mit steigender Temperatur kleiner, die remanente Polarisation und das Koerzitivfeld nehmen ab (Abb. 4.22 und 4.23). Die Feldamplitude beträgt bei dieser Messung

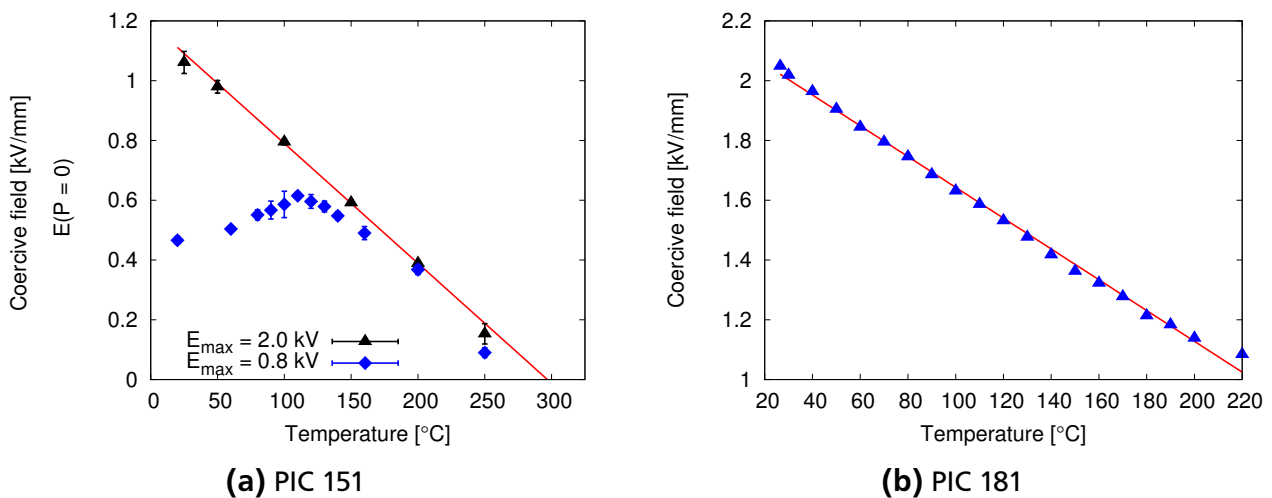


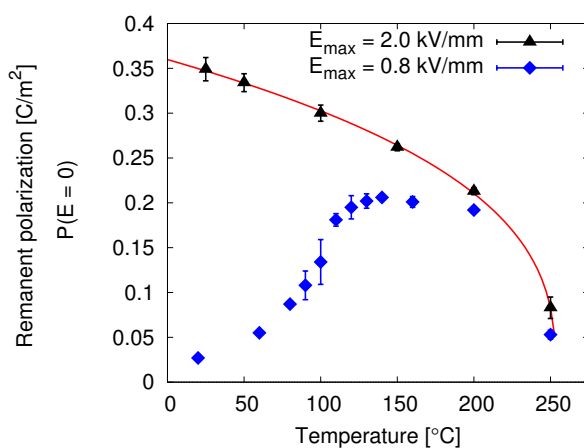
Abbildung 4.22: Koerzitivfeldstärke gewonnen aus der ferroelektrischen Hysteresen aus Abbildung 4.21 als Funktion der Temperatur jeweils angepasst mit einer linearen Funktion; Für PIC 151 (a) dargestellt für zwei verschiedene Feldamplituden

2 kV mm^{-1} für PIC 151 und 3 kV mm^{-1} für PIC 181. Die Hysterese ist also vollständig ausgeprägt und die Form der Hysterese ändert sich auch mit steigender Temperatur kaum. Lediglich bei Temperaturen oberhalb von 220 °C weist die ferroelektrische Polarisationshysterese eine geringfügig flachere Steigung an der Koerzitivfeldstärke auf. In PIC 151 lässt sich im mit der verwendeten Versuchsanordnung zugänglichen Temperaturbereich nahezu die Curie-Temperatur erreichen, während in PIC 181 die Curie-Temperatur etwa 100 °C oberhalb der größten erreichbaren Temperatur liegt.

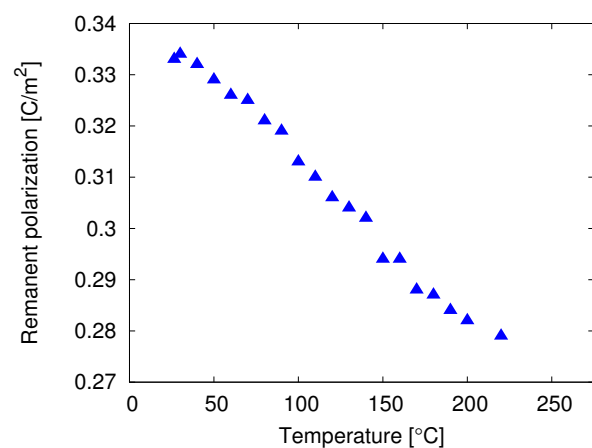
An PIC 151 ist diese Messung mit einer weiteren Feldamplitude von $0,8 \text{ kV mm}^{-1}$ durchgeführt worden, die Hysteresen sind jedoch hier nicht dargestellt. Dabei findet sich für Temperaturen oberhalb von 140 °C ein vergleichbares Verhalten zu den Messungen mit einer Feldamplitude von 2 kV mm^{-1} . Bei niedrigeren Temperaturen beobachtet man dagegen eher gegenteiliges Verhalten: Bei 25 °C ist die Hysterese kaum entwickelt, aber die remanente Polarisation und das Koerzitivfeld nehmen mit steigender Temperatur zu (Abb. 4.22a und 4.23a). Das lässt sich erklären, da mit steigender Temperatur das Koerzitivfeld eigentlich sinkt und so eine Feldamplitude von $0,8 \text{ kV mm}^{-1}$ bei 140 °C erstmals ausreichend ist, um eine vollständig ausgeprägte Hysterese zu erzeugen.

Für PIC 151 ist die ferroelektrische Dehnungshysterese inklusive Neukurve in Abbildung 4.24a aufgetragen. Diese wird flacher mit steigender Temperatur, die negativen Spitzen sind weniger deutlich und die Hysterese ändert ihre Ausprägung bezüglich der Neukurve. Während bei 25 °C bei Erreichen des Koerzitivfeldes eine Dehnung von $-0,05 \text{ %}$ bezüglich der ursprünglichen Dehnung zu beobachten ist, beträgt diese bei 200 °C bereits 0 % und ist bei 250 °C sogar leicht positiv.

Auf Grund der Alterungseigenschaften konnte an PIC 181 keine Neukurve bei erhöhter Temperatur aufgenommen werden. In Abbildung 4.24b ist so lediglich zu sehen, dass die Dehnungshysterese mit steigender Temperatur flacher wird und das Koerzitivfeld abnimmt. Im Gegensatz zu PIC 151 ändert sich mit steigender Temperatur die Form der Flügelspitzen; sie werden runder.

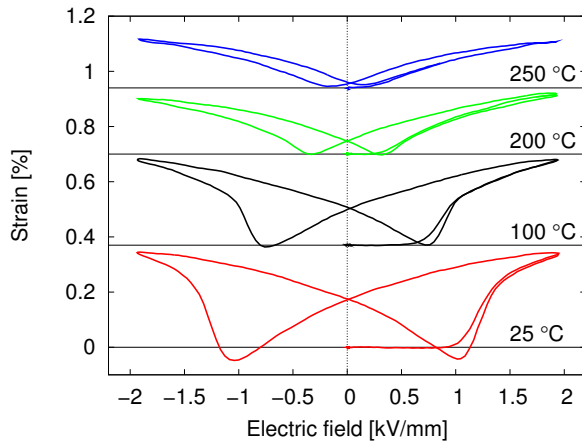


(a) PIC 151

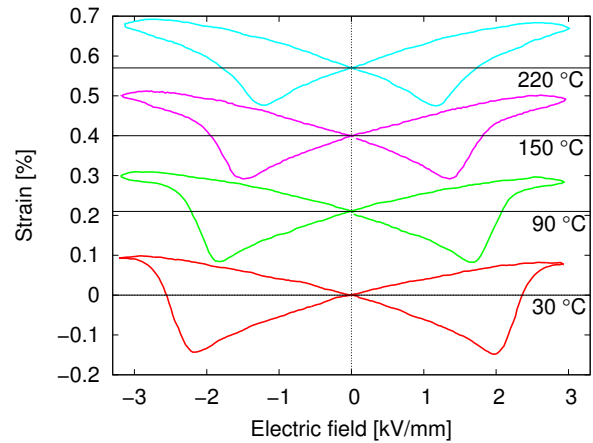


(b) PIC 181

Abbildung 4.23: Remanente Polarisation gewonnen aus der ferroelektrischen Hysterese aus Abbildung 4.21 als Funktion der Temperatur; Für PIC 151 (a) dargestellt für zwei verschiedene Feldamplituden; Die angepasste Kurve entspricht Gleichung 2.20 mit $\beta = 0,35$



(a) PIC 151



(b) PIC 181

Abbildung 4.24: Ferroelektrische Dehnungshysterese für verschiedenen Temperaturen

Betrachtet man die remanente Polarisation in Abhängigkeit der Temperatur (Abb. 4.23) so lässt sich diese im weichdotierten Material mit dem Potenzgesetz der Landau-Theorie aus Gleichung 2.20 beschreiben. Dabei ist der Exponent nicht $\frac{1}{2}$, sondern $\beta = 0,35$ und die angepasste Curie-Temperatur liegt bei 254 °C. Diese kritische Temperatur gilt auch für die Feldamplitude von $0,8 \text{ kV mm}^{-1}$. In der hartdotierten Probe zeigt sich interessanterweise im betrachteten Temperaturbereich kein Potenzgesetz, sondern eine lineare Anhängigkeit der remanenten Polarisation von der Temperatur. Das Koerzitivfeld verschwindet bei einer Temperatur von 297 °C.

Die remanente Dehnung aus Abbildung 4.25, die nur für das weichdotierte Material bestimmt werden konnte, weist überraschenderweise auch für PIC 151 kein Potenzgesetz auf. Sie zeigt einen linearen Abfall mit der Temperatur von 0,18 % auf 0,02 %. Gleiches gilt für das Koerzitivfeld. Auch dieses nimmt linear mit steigender Temperatur ab (Abb. 4.22). Dabei ist der Abfall von $0,8 \text{ kV mm}^{-1}$ im Temperaturbereich zwischen 30 °C und 220 °C für beide PI Materialien gleich groß, auch wenn sich das ursprüngliche Koerzitivfeld um etwa 1 kV mm^{-1} unterscheidet. Auch die Gesamtdehnung (Abb. 4.26) zeigt einen linearen Verlauf mit der Temperatur. Es fällt

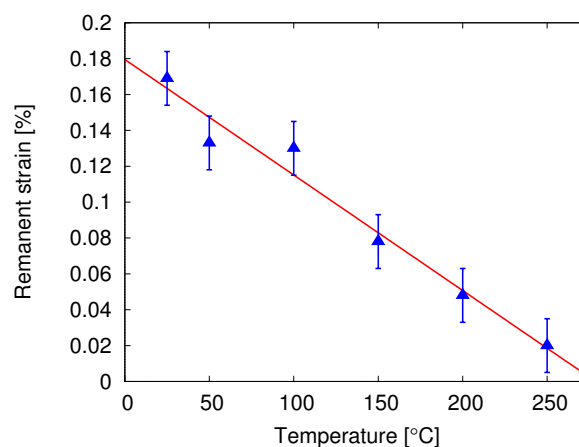
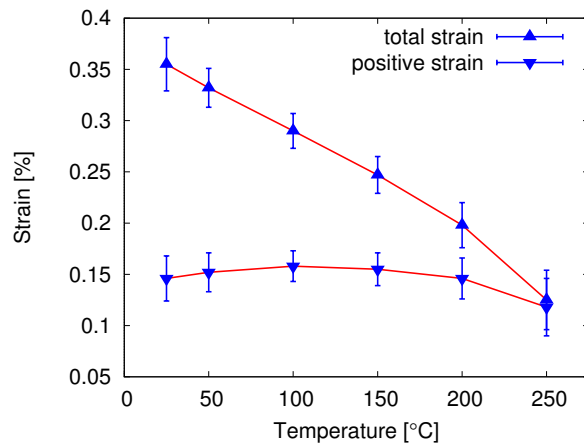
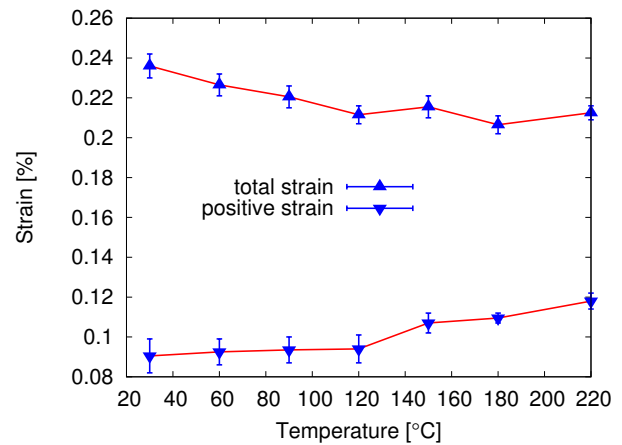


Abbildung 4.25: Remanente Dehnung in PIC 151 gewonnen aus der ferroelektrischen Hysterese aus Abbildung 4.24a als Funktion der Temperatur angepasst mit einer linearen Funktion



(a) PIC 151



(b) PIC 181

Abbildung 4.26: Gesamtdehnung und der bezüglich der remanenten Dehnung positive Anteil der Gesamtdehnung gewonnen aus der ferroelektrischen Hysterese aus Abbildung 4.24 als Funktion der Temperatur

jedoch auf, dass dieser Abfall von ungefähr 0,2 % im PIC 151 beziehungsweise 0,02 % im PIC 181 nur den bezüglich der remanenten Dehnung negativen Anteil der Gesamtdehnung betrifft. Der entsprechende, positive Anteil bleibt nahezu konstant. Im harddotierten Material sieht man dies aber nur bis 120 °C. Für höhere Temperaturen zeigt sich das umgekehrte Verhalten: Die Gesamtdehnung bleibt annähernd konstant, während der bezüglich der remanenten Dehnung positive Anteil linear mit der Temperatur anwächst.

Zusätzlich zu den Großsignalhysteresen wird auch der feldabhängige piezoelektrische Koeffizient bestimmt, unter anderem um den nichtlinearen Anteil der ferroelektrischen Dehnungshysterese berechnen zu können (vgl. Abschnitt 3.2.3). Im Gegensatz zu der vergleichbaren Messung der Nachgiebigkeit findet die des piezoelektrischen Koeffizienten allerdings nur bei Raumtemperatur statt. Abbildung 4.27 zeigt den piezoelektrischen Koeffizienten d_{33} von PIC 151 als Funktion des elektrischen Feldes. Vergleichbar mit den Großsignalparametern findet sich hyste-

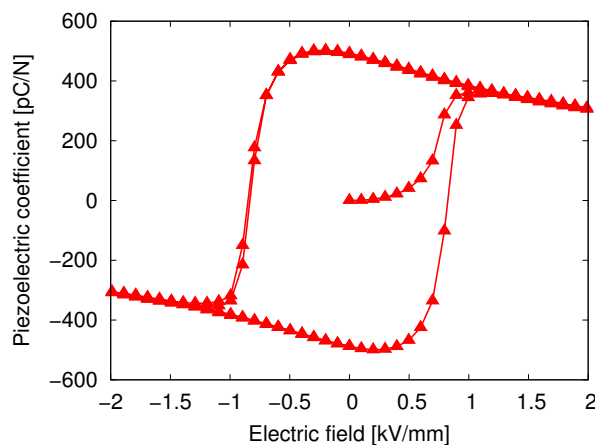


Abbildung 4.27: Piezoelektrischer Koeffizient in Polungsrichtung von PIC 151 bei Raumtemperatur als Funktion des elektrischen Feldes

retisches Verhalten mit einer Neukurve. So steigt der piezoelektrische Koeffizient während des ersten Aufpolens des Materials nichtlinear, bis er oberhalb einer Feldstärke von 1 kV mm^{-1} linear zu fallen beginnt. Nimmt das Feld wieder ab, so steigt der piezoelektrische Koeffizient wieder linear bis zum Erreichen der negativen Koerzitivfeldstärke. An der Koerzitivfeldstärke fällt er ins Negative und von nun an findet sich für weitere elektrische Belastungszyklen eine Hysterese.

4.4.2 Ferroelastische Hysterese

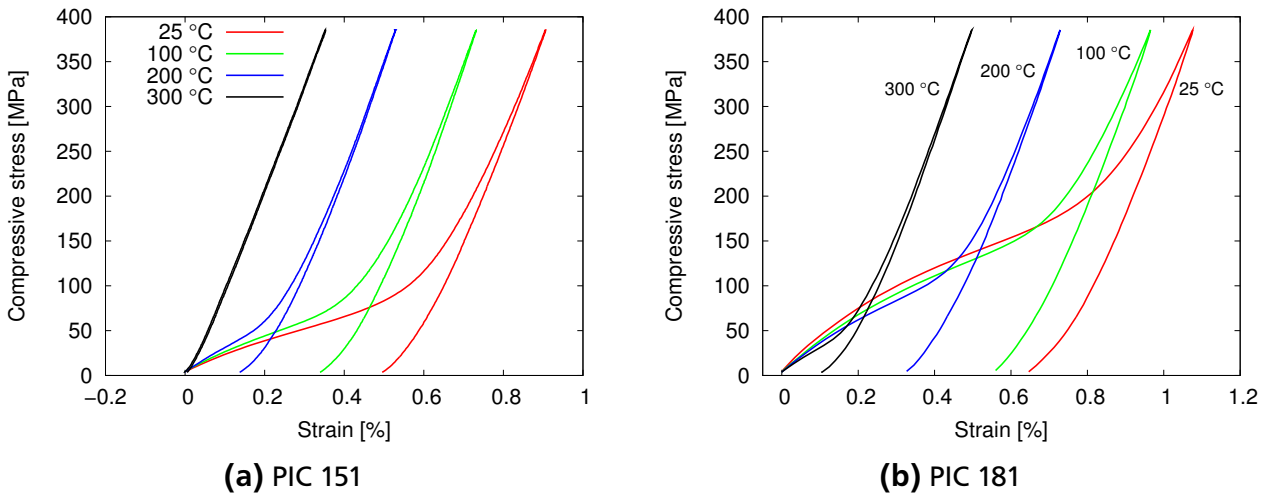


Abbildung 4.28: Ferroelastische Hysterese für verschiedene Temperaturen

Um zusätzlich das temperaturabhängige Verhalten auch im ferroelastischen Fall zu überprüfen, werden für 25 °C, 100 °C, 200 °C und 300 °C jeweils an beiden Materialien ferroelastische Hysteresen aufgenommen (Abb. 4.28). Auch hier wird die Hysterese deutlich kleiner mit steigender

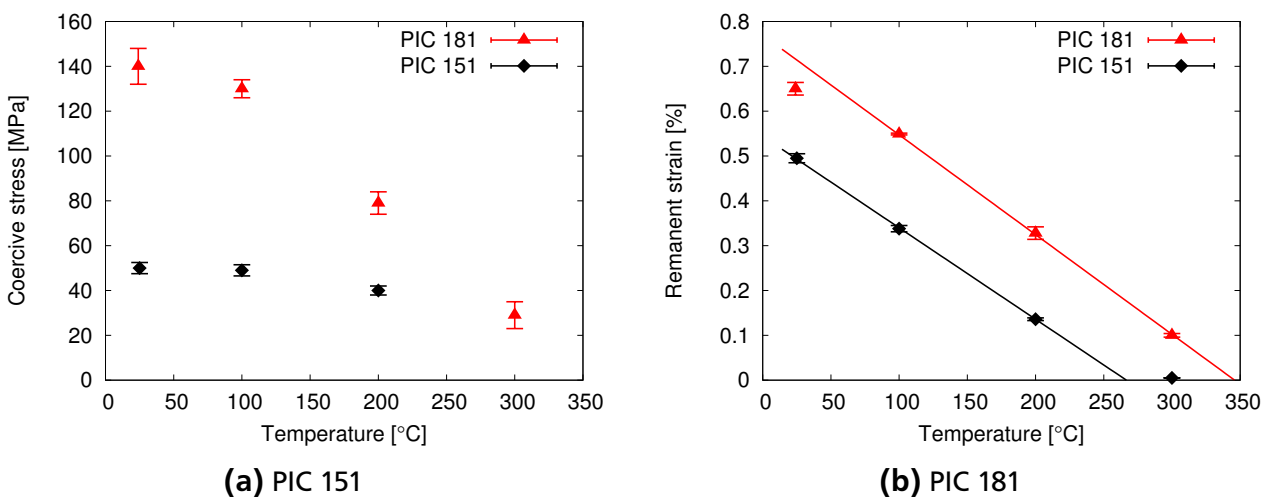


Abbildung 4.29: Aus der ferroelastischen Hysterese aus Abbildung 4.28 gewonnene Kenngrößen in Abhängigkeit der Temperatur; Dargestellt jeweils für die beiden PZT-Keramiken; Die remanente Dehnung (a) ist mit einem linearen Zusammenhang angepasst, wobei für PIC 151 der Wert für 300 °C außer Acht gelassen ist

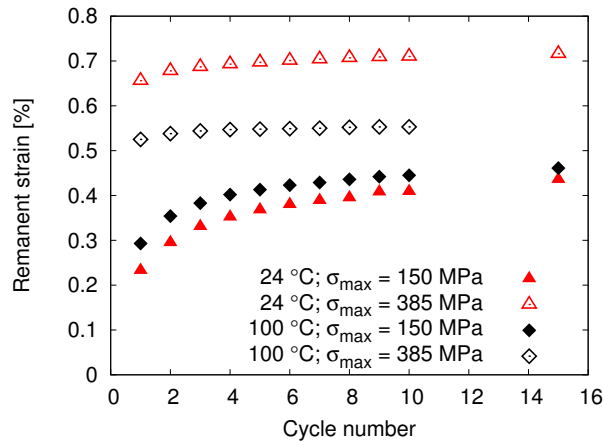


Abbildung 4.30: Remanente Dehnung gewonnen aus der ferroelastischen Hysterese an PIC 181 bei 24 °C und 100 °C für zwei Spannungsamplituden als Funktion der Zyklenzahl

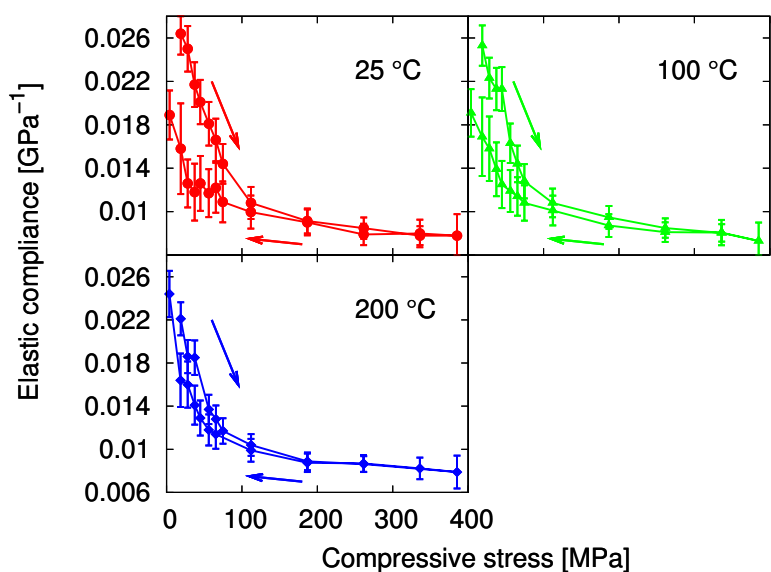
Temperatur. Wie erwartet kann man für PIC 151 bei 300 °C keine Ferroelastizität mehr beobachten, oberhalb der Phasenübergangstemperatur zeigt es linear elastisches Verhalten.

Abbildung 4.29 zeigt die aus den gemessenen Hysteresen bestimmte Koerzitivspannung und remanente Dehnung als Funktion der Temperatur. Ähnlich wie im ferroelektrischen Fall sinkt die remanente Dehnung annähernd linear mit der Temperatur. Extrapoliert man die remanente Dehnung, so erreicht diese $S^r = 0$ % bei 260 °C für PIC 151 und 345 °C für PIC 181. Diese Temperaturen stimmen sehr gut mit den Temperaturen des Maximum der relativen Permittivität überein. Die Koerzitivspannung sinkt im betrachteten Temperaturbereich von 50 MPa auf 40 MPa für PIC 151 und von 140 MPa auf 30 MPa für PIC 181.

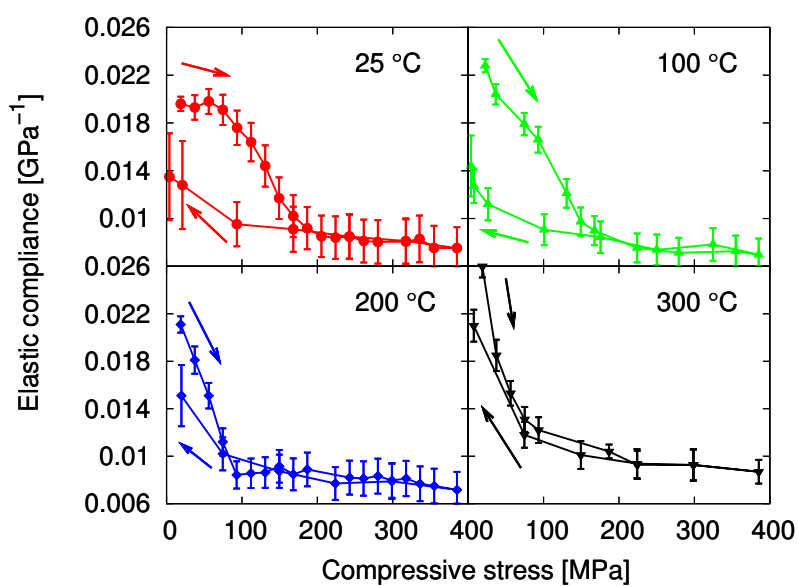
Im hartdotierten Material wird außerdem die Entwicklung der ferroelastischen, remanenten Dehnung über mehrere Belastungszyklen für verschiedenen Temperaturen betrachtet (Abb. 4.30), ähnlich wie dies in Abbildung 4.10 für verschiedene Frequenzen geschehen ist. Dabei zeigt sich bei gleicher Spannungsamplitude jeweils die gleiche Entwicklung mit der Zyklenzahl für 24 °C wie für 100 °C. Interessant ist dagegen, dass die remanente Dehnung bei einem Temperaturanstieg auf 100 °C für eine Spannungsamplitude von 385 MPa, wie auch aus Abbildung 4.29b zu entnehmen ist, um 0,11 % sinkt, während sie für eine Spannungsamplitude von 150 MPa um 0,06 % steigt. Wie der Effekt der verschiedenen Frequenzen ist also auch der Effekt der steigenden Temperatur für die beiden Spannungsamplituden gegensätzlich.

Um ein vollständiges Bild zu erhalten und um den nichtlinearen Anteil der ferroelastischen Hysterese berechnen zu können, wird zusätzlich zu den Großsignalhysteresen auch die spannungsabhängige Nachgiebigkeit für verschiedene Temperaturen bestimmt (Abb. 4.31). Dies kann mit Hilfe der Methode der zwischenzeitliche Entlastung geschehen wie in Abschnitt 3.3.3 dargestellt. Die Nachgiebigkeit nimmt bei 25 °C in PIC 151 mit steigender Druckspannung von $0,026 \text{ GPa}^{-1}$ auf $0,005 \text{ GPa}^{-1}$ bei 200 MPa ab und bleibt für größere Druckspannungen konstant. Wird die Druckspannung wieder gesenkt, so steigt die Nachgiebigkeit auf $0,019 \text{ GPa}^{-1}$, wobei sie hysteretisches Verhalten zeigt. In PIC 181 verhält sich die Nachgiebigkeit vergleichbar, nur dass Start- und Endwert $0,020 \text{ GPa}^{-1}$ beziehungsweise $0,014 \text{ GPa}^{-1}$ betragen und der hysteretische Charakter stärker ausgeprägt ist. Die Nachgiebigkeit bei der größten Druckspannung ist in beiden Materialien identisch. Interessanterweise ändert sich die Kurvenform kaum,

wenn man die Temperatur auf 100 °C erhöht. Dagegen wird für eine Erhöhung der Temperatur auf 200 °C der hysteretische Charakter deutlich verringert. In PIC 151 steigt die Nachgiebigkeit bei 200 °C nach der Belastung auf $0,024 \text{ GPa}^{-1}$. In PIC 181 wird dieser starke Anstieg der Nachgiebigkeit nach der Belastung erst für 300 °C beobachtet.



(a) PIC 151



(b) PIC 181

Abbildung 4.31: Nachgiebigkeit in Polungsrichtung als Funktion der Spannung für drei beziehungsweise vier unterschiedliche Temperaturen

4.5 Einfluss konstanter Lasten

Zusätzlich zu der externen, anregenden Last kann man noch eine externe, konstante Last aufbringen und erhält so zu der Temperatur einen weiteren externen Parameter. Dabei wird sich im Folgenden auf die jeweils andere Last beschränkt, also der Einfluss einer konstanten mechanischen Spannung auf die ferroelektrischen Hysteresen und der Einfluss eines konstanten elektrischen Feldes auf die ferroelastischen Hysteresen untersucht. Außerdem kann man die ferroelektrische Hysterese direkt unter Spannung, aber auch an bereits zuvor mechanisch belasteten Proben aufnehmen, beziehungsweise die ferroelastische Hysterese direkt unter Feld oder an zuvor auf unterschiedliche Weise gepolten Proben messen.

Zum Abschluss dieses Abschnitts wird der Einfluss einer konstanten uniaxialen im Vergleich zu dem einer konstanten radialen Druckspannung auf die ferroelektrische beziehungsweise anti-ferroelektrische Polarisationshysterese der PMN-PT-Einkristalle und von PNZST dargestellt.

4.5.1 Ferroelektrische Hysterese unter uniaxialer Druckspannung

Abbildung 4.32 zeigt die Polarisationshysterese und die Dehnungskurve für PIC 151 unter dem Einfluss einer konstanten uniaxialen Druckspannung in Polungsrichtung. Im Gegensatz zum temperaturabhängigen Verhalten bleibt das Koerzitivfeld nahezu konstant (Abb. 4.33a). Die remanente Polarisation sinkt aber mit zunehmender Spannung nichtlinear von $0,35 \text{ C m}^{-2}$ auf $0,08 \text{ C m}^{-2}$ (Abb. 4.33b). Folglich ändert die Hysterese ihre Form, der Anstieg beziehungsweise Abfall an der Koerzitivfeldstärke wird flacher und Schaltvorgänge finden in einem deutlich vergrößerten Feldstärkenbereich statt.

Man beobachtet selbst für Spannungen, die deutlich oberhalb der Koerzitivspannung von

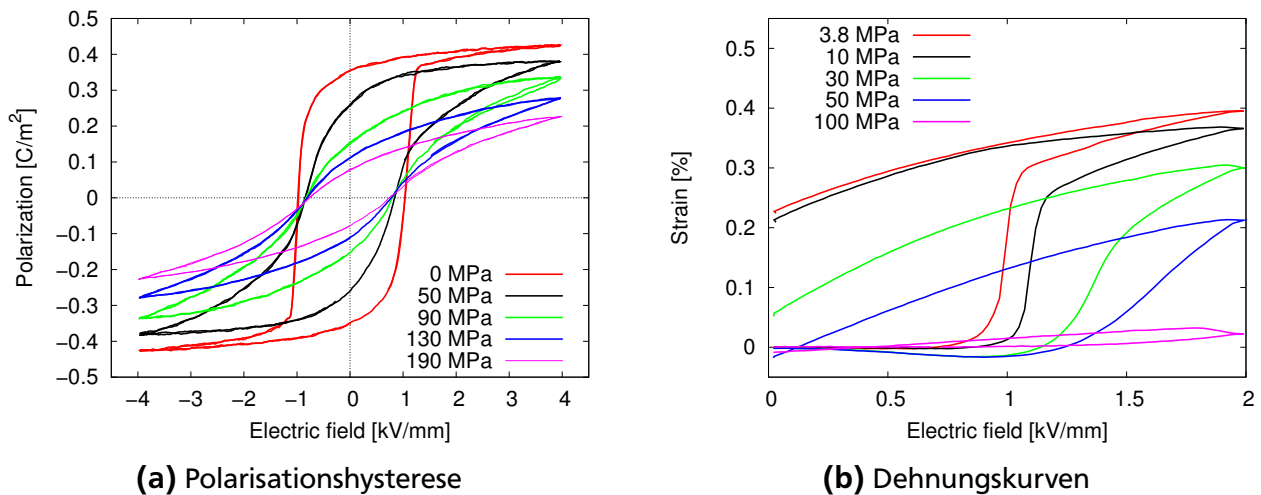
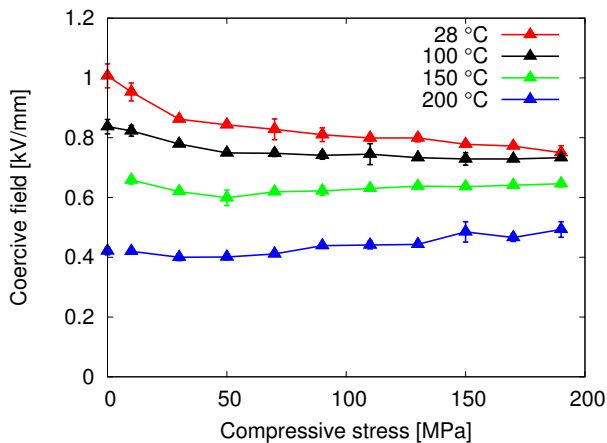


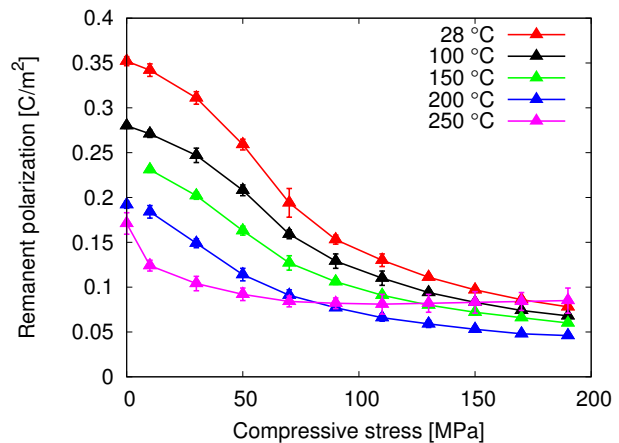
Abbildung 4.32: Ferroelektrische Hysteresen an PIC 151 bei Raumtemperatur für verschiedene konstante uniaxiale Druckspannungen

50 MPa liegen, dass das ferroelektrische Verhalten nicht vollständig unterdrückt werden kann. Aber der Einfluss der externen Druckspannung nimmt im gesamten untersuchten Bereich zwischen 0 MPa und 190 MPa mit wachsender Spannung weiter zu.

Um eine Kombination von externen Belastungen zu untersuchen, werden die Messungen unter uniaxialer Druckspannung zusätzlich bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Dabei



(a) Koerzitivfeldstärke



(b) Remanente Polarisation

Abbildung 4.33: Aus den ferroelektrischen Hysteresen aus Abbildung 4.32 gewonnene Kenngrößen in Abhängigkeit der konstanten uniaxialen Druckspannung; Dargestellt jeweils für verschiedene Temperaturen

kommt es in der Polarisationshysterese zu einer Überlagerung der beiden Effekte. Abbildung 4.33b zeigt die remanente Polarisierung als Funktion der uniaxialen Druckspannung für verschiedene Temperaturen. Die konstante Druckspannung dominiert den Einfluss auf die remanente Polarisierung. Die Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes dagegen bleibt unter Spannung relativ unverändert (Abb. 4.33a). Das heißt, hier dominiert der Einfluss der Temperatur. Die remanente Dehnung fällt mit Erhöhung der konstanten Druckspannung, bis sie bei 50 MPa sogar einen negativen Wert annimmt. Für eine größere konstante Spannung geht die negative remanente Dehnung wieder zurück (Abb. 4.34). Für Temperaturen von 100 °C und 200 °C kann man keine negativen remanenten Dehnungen mehr beobachten. Außerdem wird der spannungsabhängige Abfall in der remanenten Dehnung, den man bei 25 °C zwischen 0 MPa und 50 MPa findet, für höhere Temperaturen deutlich breiter.

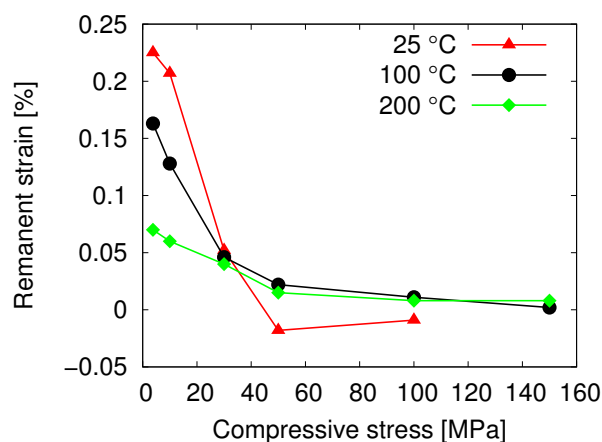
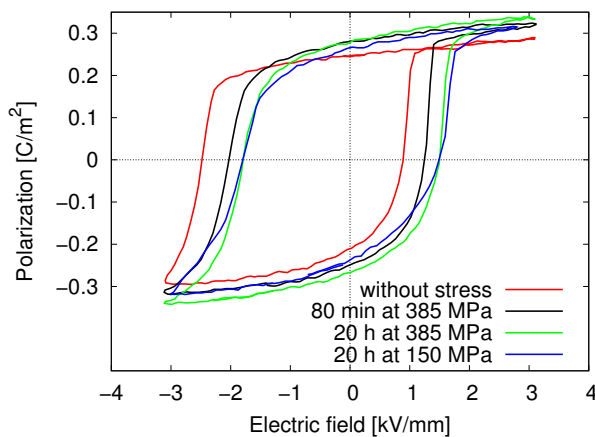
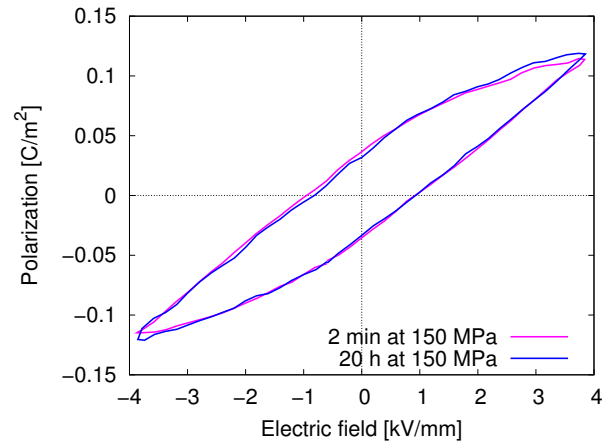


Abbildung 4.34: Aus der ferroelektrischen Hysterese aus Abbildung 4.32a gewonnene remanente Dehnung in Abhängigkeit der konstanten uniaxialen Druckspannung für verschiedene Temperaturen



(a) zuvor gepolte Probe



(b) ungepolte Probe

Abbildung 4.35: Polarisationshysterese an PIC 181 bei Raumtemperatur für verschiedene konstante uniaxiale Druckspannungen; Hier wird die Amplitude und die Haltezeit der Druckspannung variiert

Im hartdotierten Material erwartet man einen Effekt der konstanten Druckspannung auf Alterungsphänomene. Liegen im gepolten Zustand gealterte Proben vor, ist deren Domänenkonfiguration so stabilisiert, dass eine vergleichsweise große Anzahl von polaren Achsen möglichst entlang der Polungsrichtung ausgerichtet ist und die Polarisationshysterese weist das in Abschnitt 2.2.2 besprochenen interne Feld auf. Eine ausreichend große, über einen längeren Zeitraum angelegte, uniaxiale Druckspannung in Polungsrichtung könnte diese Stabilisierungseffekte zumindest teilweise aufheben. Deshalb wird die Polarisationshysterese von im gepolten Zustand gealterten PIC 181 Proben für zwei verschieden hohe Druckspannungen, die jeweils bereits vor der elektrischen Messung anlagen, aufgenommen (Abb. 4.35a). Zusätzlich wurde auch die Haltezeit, die Zeit zwischen dem Anlegen der Druckspannung und der elektrischen Messung variiert.

Dabei zeigt sich, dass eine für 80 min bei 385 MPa gehaltene Probe bereits deutliche Entalterungseffekte zeigt. Das interne Feld ist von $0,8 \text{ kV mm}^{-1}$ (Abb. 4.35a rot) auf $0,39 \text{ kV mm}^{-1}$

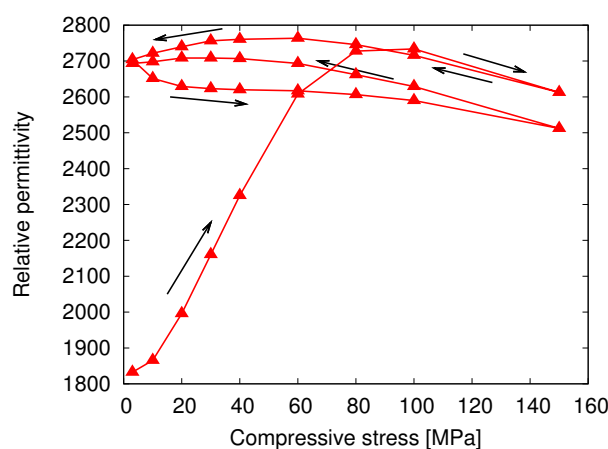


Abbildung 4.36: Relative Permittivität in Polungsrichtung als Funktion der anregenden Spannung

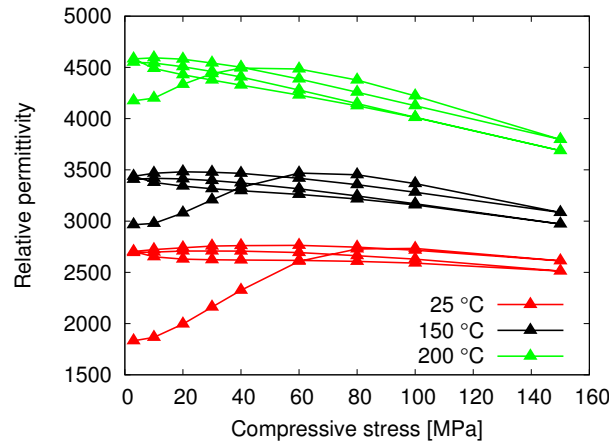
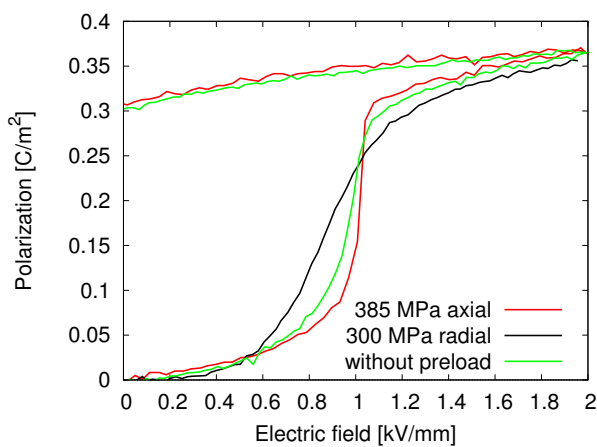


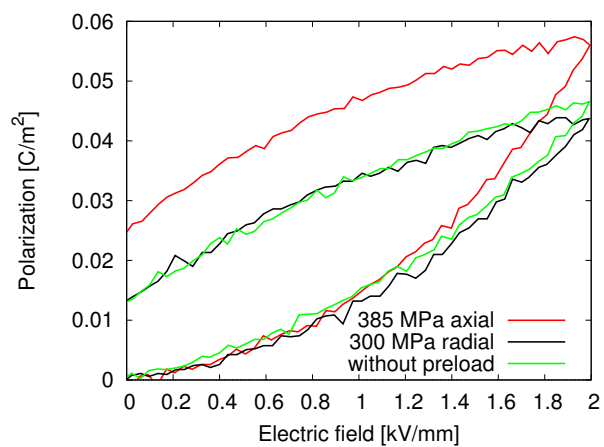
Abbildung 4.37: Relative Permittivität in Polungsrichtung als Funktion der anregenden Spannung für drei unterschiedliche Temperaturen

(Abb. 4.35a schwarz) gesunken und die remanente Polarisation von $0,25 \text{ C m}^{-2}$ auf $0,28 \text{ C m}^{-2}$ gestiegen. Verlängert man die Haltezeit auf 20 h , so sinkt das interne Feld weiter auf $0,16 \text{ kV mm}^{-1}$ (Abb. 4.35a grün), aber die remanente Polarisation verbleibt bei $0,28 \text{ C m}^{-2}$. Eine niedrigere Druckspannung von 150 MPa bei einer Haltezeit von 20 h verringert das interne Feld genauso stark, wie die Belastung mit 385 MPa . Die remanente Polarisation steigt jedoch nur auf $0,27 \text{ C m}^{-2}$ (Abb. 4.35a blau). Für die im ungepolten Zustand gealterten Proben lässt sich kein Effekt der externen Druckspannung beobachten (Abb. 4.35b).

Abbildung 4.36 ist der Einfluss der uniaxialen Druckspannung auf die relative Permittivität zu entnehmen. Zu Beginn der Belastung steigt die relative Permittivität nichtlinear bis 100 MPa um 900 an, bevor sie für einen weiteren Anstieg der Druckspannung wieder linear um 120 auf 2610 abfällt. Verringert man die externe Spannung wieder, wird bis 60 MPa ein Anstieg der relativen Permittivität auf 2770 und dann ein leichter Abfall auf 2700 beobachtet. Im zweiten Zyklus fällt die relative Permittivität während des gesamten Spannungsanstiegs auf 2510 und



(a) PIC 151



(b) PIC 181

Abbildung 4.38: Polarisationshysteresis bei Raumtemperatur für unterschiedliche mechanische Vorlasten

steigt während der Spannungsabnahme wieder auf 2700. Ein dritter Zyklus liefert das gleiche Ergebnis wie der zweite.

Mit steigender Temperatur verkleinert sich der Anstieg in der relativen Permittivität zu Belastungsbeginn und er endet bei niedrigeren Spannungen. Die Steigung des folgenden linearen Abfalls wird mit steigender Temperatur steiler.

4.5.2 Ferroelektrische Hysterese nach mechanischer Belastung

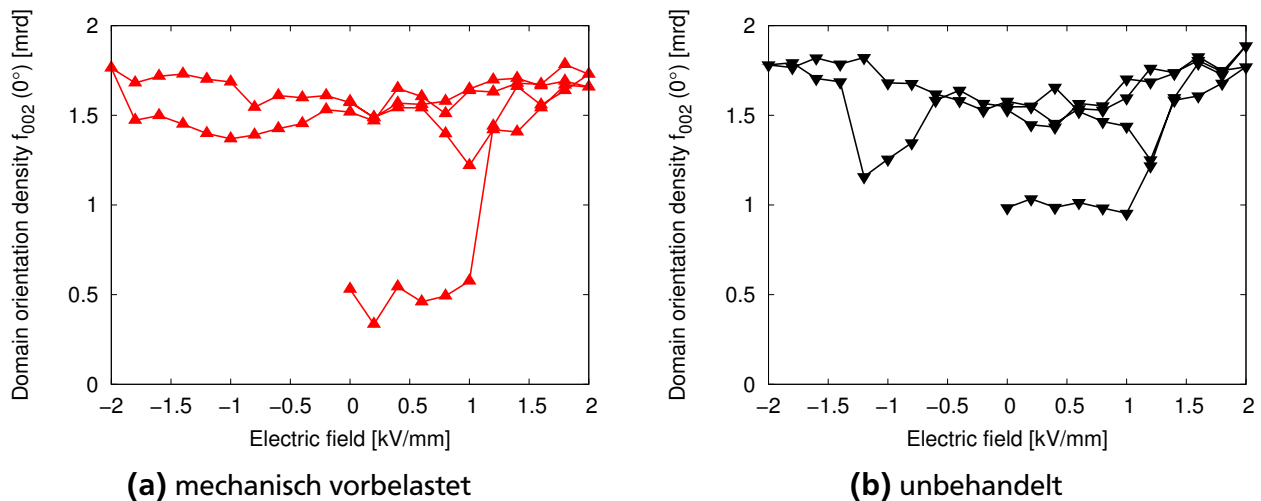


Abbildung 4.39: Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung in Abhängigkeit der anregenden elektrischen Feldstärke für eine mechanisch vorbelastete (a) und eine zuvor unbehandelte (b) Probe

Die Domänenkonfiguration in einer Probe hängt nicht nur von den externen, anregenden Lasten und den externen, konstanten Bedingungen zur Zeit der Messung ab, sondern auch von der Belastungsgeschichte der Probe. Abbildung 4.38 zeigt die Polungskurven nach jeweils drei unterschiedlichen Vorbehandlungen der Probe. Jeweils eine Probe wird vor der elektrischen Messung mit einer Druckspannung von 385 MPa uniaxial beziehungsweise mit 300 MPa radial belastet, eine weitere Probe ist unbelastet. Im weichdotierten Material fällt auf, dass sich die Kenngrößen der Polungskurve – das Polungsfeld und die remanente Polarisierung – nicht ändern, sehr wohl aber die Form der Kurve. Die Polungskurve einer Probe, die zuvor mit einer uniaxialen Druckspannung von 385 MPa in Polungsrichtung belastet wurde, weist einen steileren Anstieg an der Polungsfeldstärke auf als die der unbehandelten Probe. Im Fall einer radialen Vorspannung mit 300 MPa senkrecht zur Polungsrichtung ist dieser Anstieg dagegen flacher. In der radial vorbelasteten Probe kam es an der maximalen Feldstärke zu einem elektrischen Überschlag, so dass Abbildung 4.38a nur den Beginn der Polungskurve zeigt.

Ein etwas anderes Bild bietet sich für das hartdotierte Material in dem die Feldamplitude von 2 kVmm^{-1} nicht ausreicht, die Probe vollständig zu polen. Entgegen der Erwartung zeigt die uniaxial in Polungsrichtung vorgespannte Probe (385 MPa) eine wesentlich größere remanente Polarisierung als die unbehandelte Probe, während in der radial vorgespannten Probe (300 MPa) im Vergleich zur unbehandelten Probe die gleiche remanente Polarisierung vorliegt.

Für PIC 151 ist Abbildung 4.39 die entsprechende mittels Neutronenbeugung bestimmte Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung in Abhängigkeit des elektrischen Feldes aufgetragen

(vgl. Abschnitt 4.3). Für die unbehandelte Probe liegt der Startwert wie erwartet bei 1,0 *mrd* und für die mit 385 MPa vorgespannte Probe bei 0,4 *mrd*. Zudem fehlen der Domänenorientierungsichte der vorgespannten Probe die negativen Spitzen an der Koerzitivfeldstärke.

4.5.3 Ferroelastische Hysterese unter elektrischem Feld

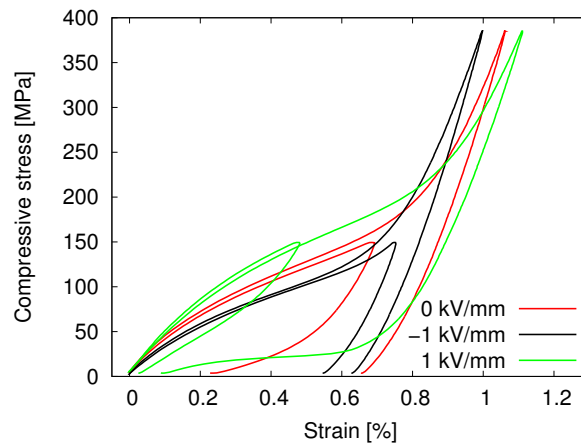
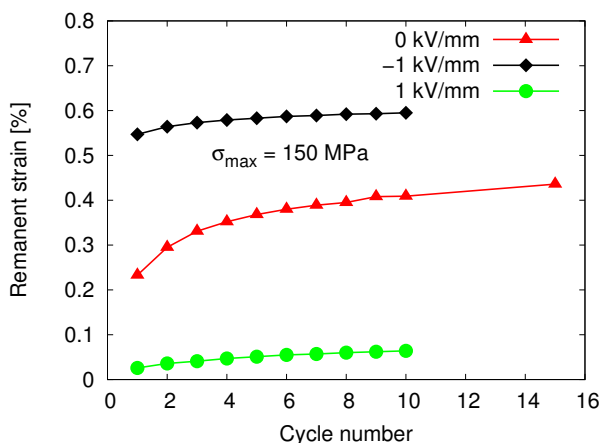
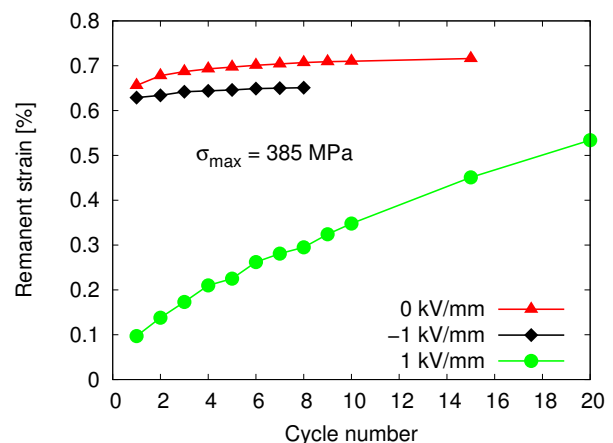


Abbildung 4.40: Ferroelastische Hysterese an PIC 181 bei Raumtemperatur für verschiedene konstante Felder

Der Einfluss eines konstanten elektrischen Feldes auf die ferroelastische Hysterese wird an im gepolten Zustand gealterten PIC 181 Proben untersucht (Abb. 4.40). Vergleichbare Messungen an einer weichdotierten PZT-Keramik finden sich in [137, 138]. Hier zeigt sich ein deutlicher Unterschied, je nach dem ob das externe Feld in oder entgegen der ursprünglichen Polungsrichtung wirkt. Die maximal erreichte Dehnung bei einer Spannungsamplitude von 385 MPa ist für die in Polungsrichtung mit einem externen Feld von 1 kVmm^{-1} belastete Probe um 0,05 % höher als für die feldfreie Probe. Die remanente Dehnung ist dagegen um 0,56 % niedriger und



(a) 150 MPa



(b) 385 MPa

Abbildung 4.41: Aus der ferroelastischen Hysterese aus Abbildung 4.40 gewonnene remanente Dehnung für verschiedene konstante Felder in Abhängigkeit der Zyklenzahl; Dargestellt für zwei Spannungsamplituden

beträgt 0,10 %. Für die mit einem externen Feld entgegen der Polungsrichtung belastete Probe ist die maximale Dehnung um 0,06 % und die remanente Dehnung um 0,02 % niedriger als für die feldfreie Probe.

Zum Teil sehr gegensätzlich verhalten sich die maximale und remanente Dehnung unter dem Einfluss der konstanten Felder für eine Spannungsamplitude von 150 MPa. Hier ist die maximale Dehnung der entgegen der Polungsrichtung belasteten Probe mit 0,75 % am höchsten und die der in Feldrichtung belasteten mit 0,48 % am niedrigsten. Gleiches gilt noch ausgeprägter für die remanente Dehnung. Diese beträgt für die entgegen der Polungsrichtung mit einem konstanten Feld belastete Probe 0,55 % und für die in Polungsrichtung belastete 0,03 %.

Im Gegensatz zu der Temperatur wirkt sich das externe Feld stark auf die Entwicklung der remanenten Dehnung mit der Zyklenzahl aus (Abb. 4.41). Bei der Spannungsamplitude vom 150 MPa baut sich die remanente Dehnung in der nicht zusätzlich belasteten Probe vor allem über die ersten vier Zyklen auf bevor sie für weitere Zyklen nur noch flach ansteigt. Unter einem konstanten elektrischen Feld fehlt dieser Aufbau und man beobachtet vom ersten Zyklus an nur den flachen Anstieg unabhängig von der Richtung in die das externe Feld angelegt war. Für eine Spannungsamplitude von 385 MPa findet der anfängliche Aufbau der remanenten Dehnung nur über zwei Zyklen statt. Auch hier ist er für die entgegen der ursprünglichen Polungsrichtung elektrisch belasteten Probe nicht zu erkennen. Die in Polungsrichtung belastete Probe zeigt jedoch einen sehr deutlichen Anstieg der remanenten Dehnung mit der Zyklenzahl, der auch nach 20 Zyklen noch nicht abgeschlossen ist. Die remanente Dehnung erreicht nach 20 Zyklen mit 0,53 % fast die remanente Dehnung der feldfreien Probe.

4.5.4 Ferroelastische Hysterese nach elektrischer Belastung

Ähnlich wie im Fall der mechanischen Vorlast (Abschnitt 4.5.2), kann man auch Auswirkungen unterschiedlicher Polungszustände auf die ferroelastische Hysterese betrachten. Besonders interessant ist dies für das hartdotierte PIC 181, da hier zusätzlich der Alterungszustand eine Rolle spielen kann. In Abbildung 4.42b ist die ferroelastische Hysterese für eine ungepolte,

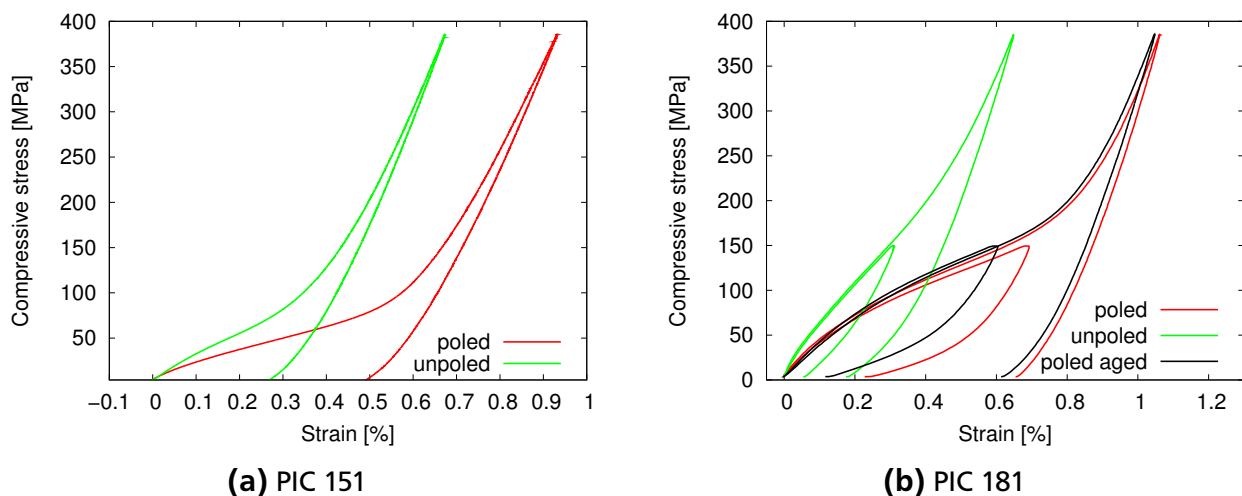
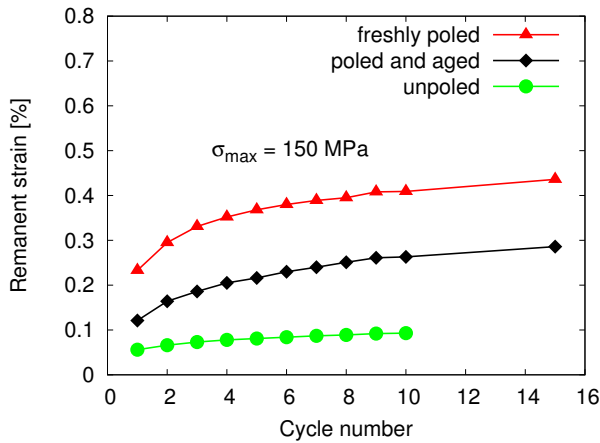
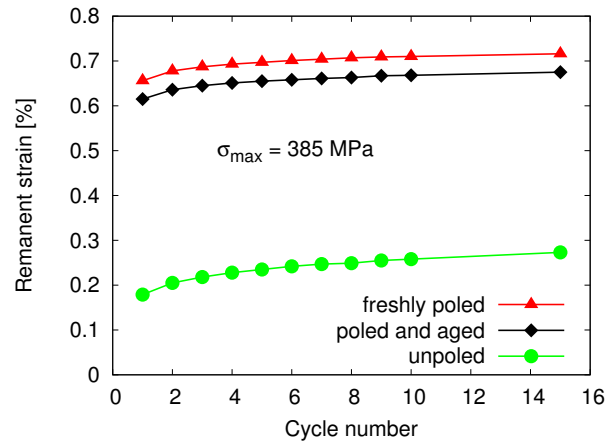


Abbildung 4.42: Ferroelastische Hysterese bei Raumtemperatur für unterschiedliche elektrische Polungszustände



(a) 150 MPa



(b) 385 MPa

Abbildung 4.43: Aus der ferroelastischen Hysterese aus Abbildung 4.42b gewonnene remanente Dehnung in PIC 181 für verschiedene konstante Felder in Abhängigkeit der Zyklenzahl; Dargestellt für zwei Spannungsamplituden

eine frisch gepolte und eine im gepolten Zustand 40 Tage gealterte Probe aufgetragen. Man erkennt, dass der Einfluss der Alterungszeit eher gering ist, wobei die stärker gealterte Probe eine um 0,04 % beziehungsweise 0,11 % niedrigere remanente Dehnung je nach Spannungsamplitude aufweist. Deutlich größer und in beiden PI Materialien sichtbar ist der Unterschied der gepolten zur ungepolten Probe, die wesentlich kleinere remanente Dehnungen zeigt. Für eine Spannungsamplitude von 385 MPa entsteht dieser Unterschied unterhalb von 100 MPa für PIC 151 beziehungsweise 200 MPa für PIC 181. Für den weiteren Spannungsanstieg oberhalb von 100 MPa beziehungsweise 200 MPa besitzen Hysteresen der gepolten und der ungepolten Probe dieselbe Form und auch während die Spannung abnimmt kann man keine weiteren Unterschiede erkennen. In PIC 151 beträgt die mechanische remanente Dehnung einer gepolten Probe 0,49 %, die einer ungepolten 0,28 %. Die Differenz von 0,21 % entspricht der elektrischen remanenten Dehnung.

Die Alterungszeit hat keinen Einfluss auf die Entwicklung der remanenten Dehnung mit der

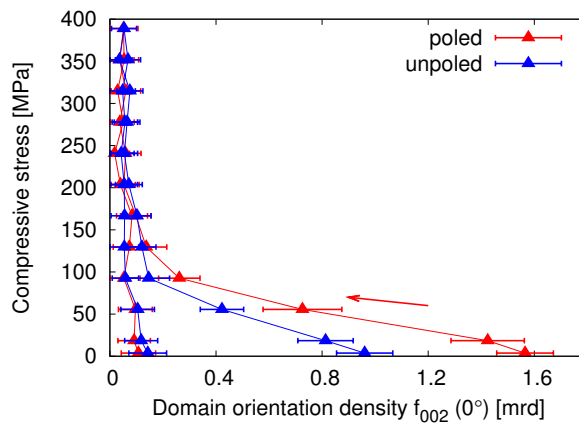
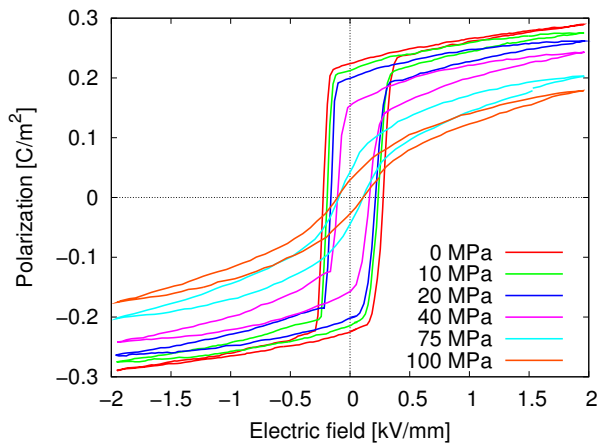
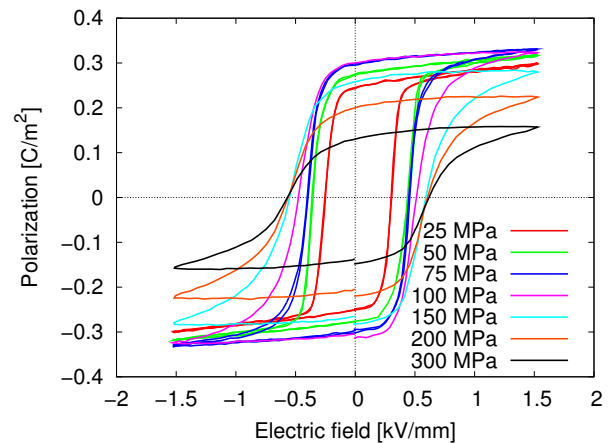


Abbildung 4.44: Domänenorientationsdichte in Polungsrichtung in Abhängigkeit der anregenden mechanischen Druckspannung für eine zuvor gepolte und ungepolte Probe



(a) uniaxiale Druckspannung



(b) radiale Druckspannung

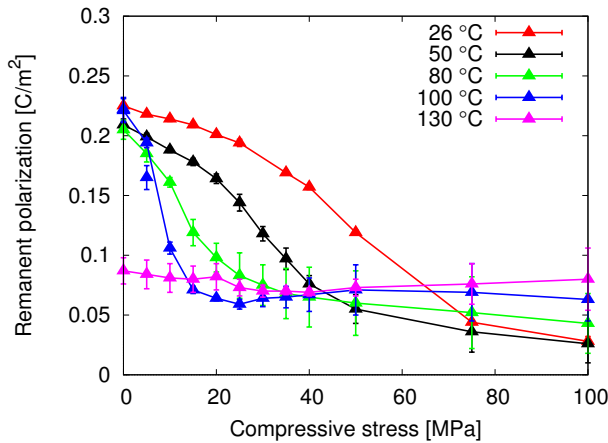
Abbildung 4.45: Polarisationshysterese für rhomboedrisches PMN-PT bei Raumtemperatur für verschiedene konstante uniaxiale und radiale Druckspannungen

Zyklenzahl (Abb. 4.43). Betrachtet man nur die Hysteresen, die mit einer Spannungsamplitude von 385 MPa aufgenommen wurden (Abb. 4.43b), so hat auch die remanente Dehnung der ungepolten Probe die gleiche Entwicklung mit der Zyklenzahl. Für eine Spannungsamplitude von 150 MPa zeigt die remanente Dehnung der ungepolten Probe nur einen sehr flachen Anstieg mit der Zyklenzahl und nicht den Aufbau der remanenten Dehnung innerhalb der ersten vier Zyklen, wie es für die gepolte und die gepolt gealterte Probe der Fall ist.

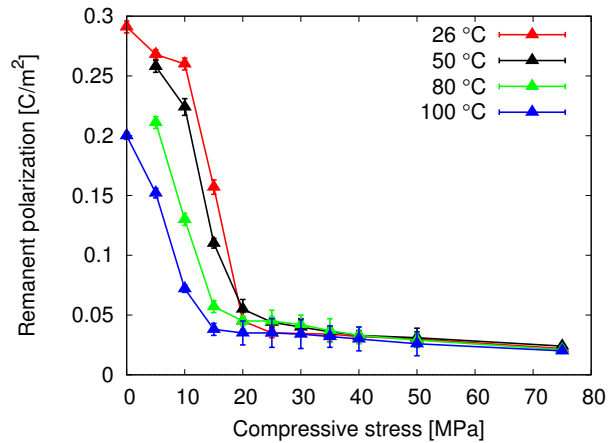
Vergleichbar mit Abbildung 4.39 zeigt Abbildung 4.44 die Orientierungsdichte in Polungsrichtung für PIC 151 unter mechanischer Anregung für eine gepolte und eine ungepolte Probe. Wie erwartet startet die Orientierungsdichte einer gepolten Probe bei 1,6 mrd, die einer ungepolten bei 1 mrd. Oberhalb von 150 MPa und während des Entlastens lässt sich jedoch kein Unterschied mehr zwischen der gepolten und der ungepolten Probe feststellen.

4.5.5 PMN-PT unter uniaxialer und radialer Druckspannung

Alle bisherigen Experimente wurden an polykristallinen PZT-Keramiken durchgeführt. In diesen Materialien kann sich das ferroelektrisch-ferroelastische Schaltverhalten auf Grund der unterschiedlich ausgerichteten Kristallsysteme in den Körnern sehr komplex darstellen. Deshalb wird zusätzlich der Einfluss einer konstanten uniaxialen oder radialen mechanischen Druckspannung auf die ferroelektrische Polarisationshysterese von in $\langle 100 \rangle$ -Richtung geschnittenen PMN-PT-Einkristallen untersucht. Die Einkristalle liegen jeweils in einer rhomboedrischen oder einer tetragonalen Phase vor. Abbildung 4.45 zeigt die an rhomboedrischem PMN-PT bei einer Frequenz von 100 mHz aufgenommene Polarisationshysterese unter dem Einfluss einer konstanten uniaxialen beziehungsweise radialen Druckspannung. Die Messungen an dem tetragonalen Material liefern vergleichbare Ergebnisse. Unter uniaxialer Belastung wurde die Polarisationshysterese auch bei Temperaturen zwischen 26 °C und 130 °C ermittelt.



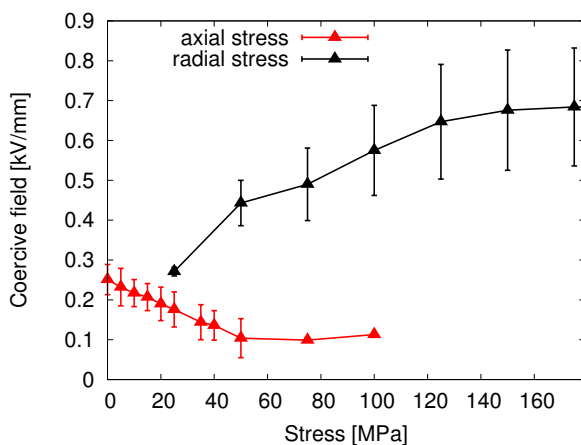
(a) rhomboedrisch



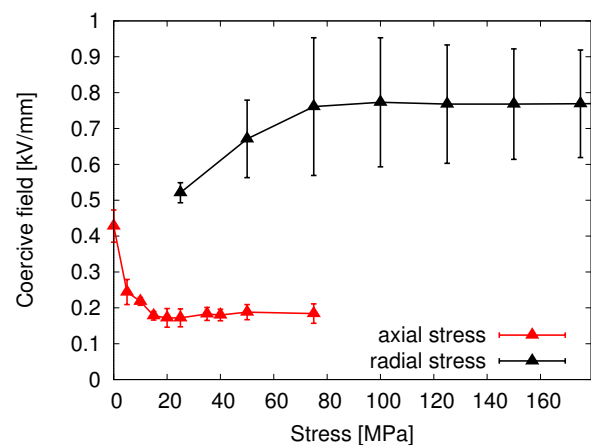
(b) tetragonal

Abbildung 4.46: Aus der ferroelektrischen Hysterese gewonnene remanente Polarisation in Abhängigkeit der konstanten uniaxialen Druckspannung (vgl. Abb. 4.45a); Dargestellt jeweils für verschiedene Temperaturen und für das rhomboedrische (a) und das tetragonale (b) Material

Ähnlich wie für PZT nimmt die remanente Polarisation mit steigender Temperatur und unter einer konstanten uniaxialen Druckspannung jeweils ab, wobei die Druckspannung das Materialverhalten dominiert (Abb. 4.46). Allerdings erreicht die remanente Polarisation ihren minimalen Wert im Vergleich zu PZT bei deutlich kleineren Druckspannungen, bei Raumtemperatur bei ungefähr 80 MPa im rhomboedrischen und bereits bei ungefähr 25 MPa im tetragonalen PMN-PT-Einkristall. Vergleichbar mit der remanenten Dehnung in PZT sinkt die remanente Polarisation im rhomboedrischen PMN-PT so stark mit der uniaxialen Druckspannung, dass sie für eine konstante Druckspannung von 100 MPa sogar mit Erhöhung der Temperatur wieder stetig ansteigt. Im tetragonalen PMN-PT wird Letzteres nicht beobachtet.



(a) rhomboedrisch



(b) tetragonal

Abbildung 4.47: Aus den ferroelektrischen Hysteresen aus Abbildung 4.45 gewonnenes Koerzitivfeld in Abhängigkeit der konstanten uniaxialen und radialen Druckspannung; Dargestellt für das rhomboedrische (a) und das tetragonale (b) Material

Das ohnehin im Materialvergleich recht geringe Koerzitivfeld ($0,25 \text{ kV mm}^{-1}$ und $0,43 \text{ kV mm}^{-1}$ für rhomboedrisches und tetragonales PMN-PT) sinkt unter einer konstanten uniaxialen Druckspannung noch weiter, bis es zu einer Sättigung kommt. Diese wird im rhomboedrischen System bei 50 MPa und $0,1 \text{ kV mm}^{-1}$ und im tetragonalen System bei 20 MPa und $0,18 \text{ kV mm}^{-1}$ erreicht (Abb. 4.46).

Im Gegensatz dazu steigert eine radiale Belastung das Koerzitivfeld auf bis zu $0,67 \text{ kV mm}^{-1}$ beziehungsweise $0,78 \text{ kV mm}^{-1}$. Auch hier kommt es zu einer Sättigung des Effekts, jedoch erst bei größeren Druckspannungen von 150 MPa beziehungsweise 75 MPa .

Da das niedrige Koerzitivfeld die Einsatzmöglichkeiten der PMN-PT-Einkristalle einschränkt [139] und eine konstante radiale Druckspannung die Möglichkeit eröffnet mit höheren Koerzitivfeldern zu arbeiten, sind die Kenngrößen unter radialer Belastung in Abbildung 4.48 noch einmal für beide Zusammensetzungen bis zu 300 MPa aufgetragen. Das Koerzitivfeld behält auch für höhere konstante Druckspannungen seinen Wert bei. Die remanente Polarisierung steigt zu Beginn ebenfalls mit steigender Druckspannung an, zeigt dann aber bei 75 MPa im rhomboedrischen PMN-PT beziehungsweise bei 50 MPa im tetragonalen PMN-PT ein Maximum, bevor sie nichtlinear auf $0,1 \text{ C m}^{-2}$ beziehungsweise $0,15 \text{ C m}^{-2}$ bei 300 MPa abnimmt.

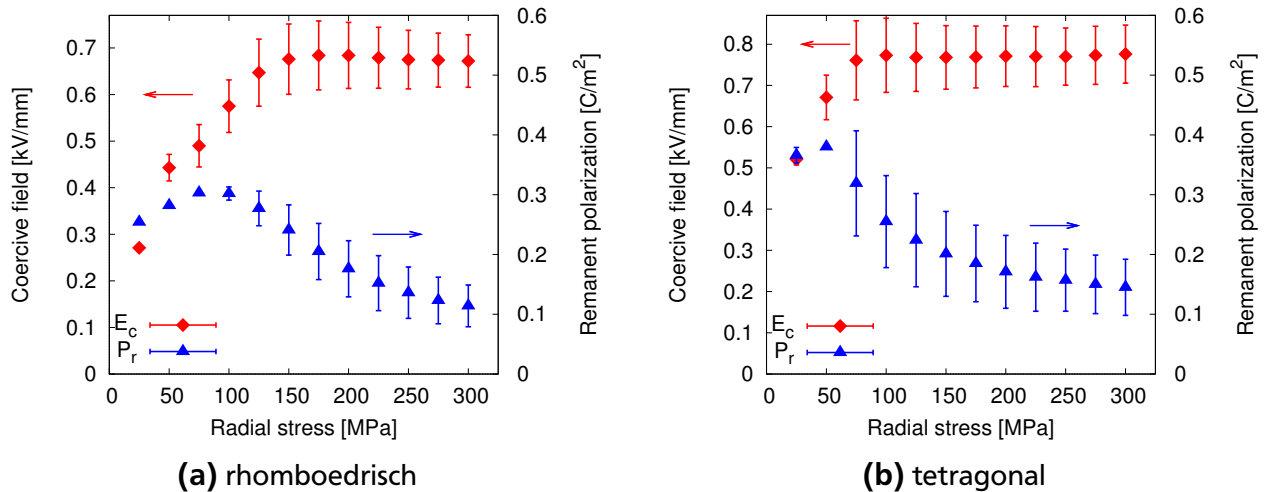


Abbildung 4.48: Aus den ferroelektrischen Hysteresen aus Abbildung 4.45 gewonnene Kenngrößen in Abhängigkeit der konstanten radialen Druckspannung; Dargestellt für das rhomboedrische (a) und das tetragonale (b) Material

4.5.6 PNZST unter uniaxialer und radialer Druckspannung

Anders als die bisher besprochenen Materialien liegt PNZST bei Raumtemperatur in einer antiferroelektrischen Phase vor. Bei einer Feldstärke von $E_F = 4,3 \text{ kV mm}^{-1}$ geht das Material jedoch in eine ferroelektrische Phase über. Damit kann neben dem Einfluss einer konstanten Druckspannung auf ferroelektrisches Schaltverhalten ein weiterer interessanter Aspekt untersucht werden, nämlich der Einfluss einer konstanten Druckspannung auf den antiferroelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang. Dazu wird die Polarisierung in Abhängigkeit des anregenden Feldes mit einer Amplitude von 6 kV mm^{-1} und einer Frequenz von 50 MHz bei verschiedenen uniaxialen und radialen Druckspannungen gemessen. Abbildung 4.49a zeigt für 0 MPa die für antiferroelektrische Materialien typische doppelte Hysterese mit einer zweiten Übergangsfeld-

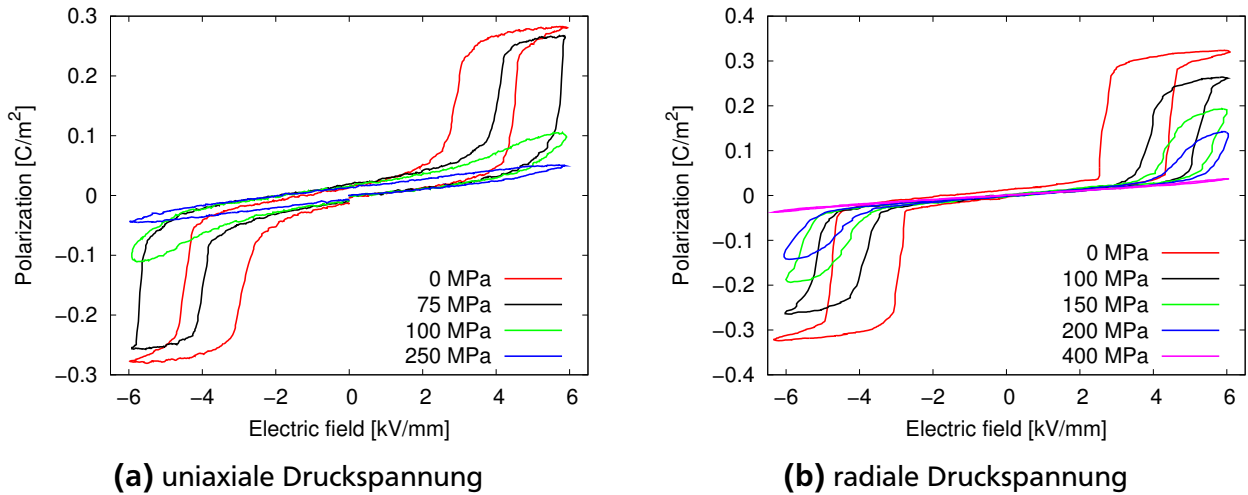


Abbildung 4.49: Antiferroelektrische Hysterese für PNZST bei Raumtemperatur für verschiedene konstante uniaxiale und radiale Druckspannungen

stärke von $E_A = 2,5 \text{ kV mm}^{-1}$ für den Übergang von der ferroelektrischen Phase zurück in die antiferroelektrische Phase. Die maximal gemessene Polarisation beträgt $0,3 \text{ C m}^{-2}$. Unter einer konstanten uniaxialen Druckspannung werden beide Übergangsfeldstärken mit $0,018 \text{ kV mm}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$ zu höheren Feldern verschoben. Das heißt, dass für eine uniaxiale Last von 250 MPa die erste Übergangsfeldstärke E_F bereits oberhalb der Feldamplitude von 6 kV mm^{-1} liegt und der Phasenübergang nicht mehr stattfindet. In Abbildung 4.50 ist die maximale Polarisation als Funktion der uniaxialen beziehungsweise radialen Druckspannungen in Bezug auf die maximale Polarisation ohne zusätzliche konstante Belastung aufgetragen. Die maximale Polarisation sinkt mit der uniaxialen Druckspannung mit $1 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$ bis schließlich der Phasenübergang nicht mehr stattfindet und die maximale Polarisation vollständig einbricht. Ein etwas anderes Bild liefert die radiale Druckbelastung (Abb. 4.49b). Auch hier steigen beide Übergangsfeldstärken mit zunehmender Druckspannung allerdings nur mit einer Verschiebungsrate von $0,005 \text{ kV mm}^{-1} \text{ MPa}^{-1}$. Die remanente Polarisation sinkt gleichmäßig mit $3 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}^{-1}$.

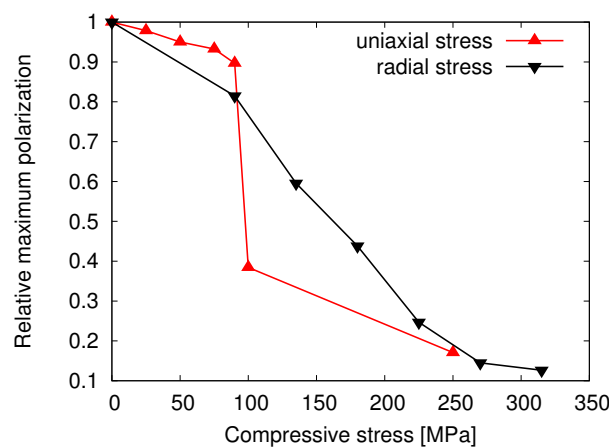


Abbildung 4.50: Maximale Polarisation gewonnen aus den Hystereseen aus Abbildung 4.49 in Abhängigkeit der konstanten uniaxialen und radialen Druckspannung

5 Makroskopisches, mikromechanisches Zustandsfeld-Modell

Um aus den experimentell gewonnen Resultaten auch Vorhersagen über unbekanntes Materialverhalten treffen zu können, wird ein Modell entwickelt, das die Grundidee der mikromechanischen Modelle mit der mathematischen Formulierung eines Zustandsfeld-Modells kombiniert. Eine erste Version des Zustandsfeld-Modells wird von David Schrade (Festkörpermechanik, Technische Universität Darmstadt) zur Verfügung gestellt. Wie in Abschnitt 2.1.4 dient die orts- und zeitabhängige Spontanpolarisation auch für dieses Zustandsfeld-Modell als Ordnungsparameter. Unter der Annahme, dass keine Trägheitsmomente, Volumenkräfte oder Volumenladungen vorliegen, kann das folgende Randwertproblem aufgestellt werden.

$$\begin{aligned}\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_i} &= 0 \\ \frac{\partial D_i}{\partial x_i} &= 0\end{aligned}\tag{5.1}$$

Hier ist es nun sinnvoll die freie elektrische Enthalpie H mit der Temperatur, dem elektrischen Feld und der Dehnung als natürlichen Variablen zu betrachten.

$$\sigma_{ij} = \frac{\partial H}{\partial S_{ij}}\tag{5.2}$$

$$D_i = \frac{\partial H}{\partial E_i}\tag{5.3}$$

Als Randbedingungen können je nach gewünschter Formulierung des Randwertproblems entweder die Dirichlet-Randbedingungen oder die Neumann-Randbedingungen verwendet werden.

$$\text{Dirichlet-Randbedingungen: } S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i^0}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j^0}{\partial x_i} \right)\tag{5.4}$$

$$E_i = \frac{\partial \varphi^0}{\partial x_i}\tag{5.5}$$

$$\text{Neumann-Randbedingungen: } \sigma_{ij} n_j = t_i^0\tag{5.6}$$

$$D_i n_i = -Q^0\tag{5.7}$$

Hier ist n der Normalenvektor zu der Oberfläche des betrachteten Volumens. Mit t und u werden der Spannungsvektor und der mechanische Verschiebungsvektor bezeichnet; mit φ und Q das elektrische Potential und die elektrische Ladung. Deren Werte auf der Oberfläche des betrachteten Volumens sind jeweils als t^0 , u^0 , φ^0 und Q^0 gegeben. Hinzu kommt eine homogene Randbedingung für die Polarisation.

$$\frac{\partial P_i}{\partial x_i} n_j = \pi_j^0\tag{5.8}$$

Bei dem im Folgenden vorgestellten zweidimensionalen Zustandsfeld-Modell wird eine tetragonale Symmetrie zu Grunde gelegt. Damit ergibt sich die tetragonale Verzerrung der Einheitszelle beziehungsweise die spontane Dehnung S^s wie folgt aus der Polarisierung.

$$S_{ij}^s(P) = \frac{3}{2} S_0^s \frac{P_i^2}{P_s^2} (X_{ij}) \quad (5.9)$$

Hier ist $X_{ij} = e_i e_j - \delta_{ij} \frac{1}{3}$ die Matrix der tetragonalen Verzerrung, die sich aus dem Einheitsvektor in Richtung der polaren Achse e_i ergibt. Die gesamte Gitterdehnung ist die Summe aus der spontanen Gitterdehnung und der intrinsischen, linear-elastischen Gitterdehnung.

$$S_{ij} = S_{ij}^{lin} + S_{ij}^s \quad (5.10)$$

Die freie elektrische Enthalpie setzt sich aus der Materialenthalpie H^{mat} , der Separationsenergie H^{sep} und der Grenzflächenenergie H^{grenz} zusammen. Dabei berücksichtigt die Materialenthalpie die Materialantwort auf externe Lasten aus Gleichung 2.7 und 2.10.

$$H^{mat} = \frac{1}{2} S_{ij}^{lin} (c_{ijkl} S_{kl}^{lin}) - S_{ij}^{lin} e_{ijk} E_k - \frac{1}{2} E_i \epsilon_{ij} E_j - P_i E_i \quad (5.11)$$

Statt der elastischen Nachgiebigkeit s_{ijkl} wird an dieser Stelle die dazu inverse Steifigkeit c_{ijkl} verwendet. Da mit der elektrischen Enthalpie gearbeitet wird, geht d_{ijk} in den piezoelektrischen Koeffizienten e_{ijk} über, der die Abhängigkeit der dielektrischen Verschiebung von einer Dehnung an Stelle von einer Spannung beschreibt.

$$e_{ijk} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial S_{jk}} \right)_{T,E} = \left(\frac{\partial D_i}{\partial \sigma_{jk}} \right)_{T,E} \left(\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial S_{kl}} \right)_{T,E} = d_{ijk} c_{ijkl} \quad (5.12)$$

Der piezoelektrische Koeffizient ist nichtlinear von der Polarisierung abhängig. Die relative Permittivität und die Steifigkeit dagegen sind polarisationsunabhängig und das Material wird als elektrisch isotrop und mechanisch orthotrop angenommen. Letzteres bedeutet, dass die elastischen Eigenschaften zwar richtungsabhängig sind, aber keine Kopplung zwischen Dehnungen und Schubverzerrungen aufweisen.

Die Separationsenergie beschreibt die Entwicklung der Spontanpolarisation am Übergang von der paraelektrischen in die ferroelektrische Phase vergleichbar mit Gleichung 2.18.

$$H^{sep} = \kappa^{sep} \cdot \frac{G^*}{\epsilon^*} \cdot \Psi(P) \quad (5.13)$$

Hier bezeichnen G^* und ϵ^* die spezifische Domänenwandenergie und die Domänenwanddicke. Auf Grund des Rechenaufwands wird nur ein zweidimensionales Modell betrachtet, so dass sich folgendes Separationspotential $\Psi(P)$ ergibt.

$$\Psi(P) = a_1 + \frac{a_2}{P_s^2} \cdot (P_1^2 + P_2^2) + \frac{a_3}{P_s^4} \cdot (P_1^4 + P_2^4) + \frac{a_4}{P_s^4} \cdot P_1^2 P_2^2 + \text{Terme höherer Ordnung} \quad (5.14)$$

In der ferroelektrischen Phase weist das Separationspotential Minima an den Punkten $(P_s, 0)$, $(-P_s, 0)$, $(0, P_s)$ und $(0, -P_s)$ sowie ein Maximum bei $(0, 0)$ auf. Auf Grund der Separationsenergie wird folglich eine Domänenwand ohne Ausdehnung, das heißt eine direkte, vollständige

Polarisationsrotation favorisiert. Da dies unphysikalisch ist, wird zusätzlich die Grenzflächenenergie eingeführt. Diese wird für große Polarisationsgradienten groß und es bildet sich eine Gleichgewichtsdomänenwanddicke aus.

$$H^{grenz} = \kappa^{grenz} \cdot \frac{G^* \epsilon^*}{P_s^2} \cdot \left\| \frac{\partial P_i}{\partial x_i} \right\|^2 \quad (5.15)$$

Gemeinsam mit der zeitlichen Entwicklung der Polarisation ergibt sich nun das vollständige Randwertproblem wie folgt. Hierbei ist M eine Mobilitätskonstante. Sie gibt eine Art Domänenwandbeweglichkeit an, die sich jedoch experimentell nicht bestimmen lässt.

$$\sigma_{ij} = c_{ijkl} S_{ij}^{lin} - e_{ijk} E_k \quad (5.16)$$

$$D_i = e_{ijk} S_{jk}^{lin} + \epsilon_{ij} E_j + P_i \quad (5.17)$$

$$\dot{P} = -M \cdot \frac{\delta H}{\delta P} \quad (5.18)$$

Dieses Randwertproblem kann nun in eine FE-Simulation implementiert werden. Je nach gewählter Gesamtnetzgröße und Elementgröße wird dann ein kleiner oder großer mikroskopischer Teilbereich der ferroelektrisch-ferroelastischen Probe mehr oder weniger differenziert beschrieben, beispielsweise eine Domänenwand, die mit einem Defekt wechselwirkt.

Kombiniert man jedoch die grundsätzliche mathematische Formulierung mit der Grundidee der mikromechanischen Beschreibung, kann man auch makroskopisches Materialverhalten modellieren. Dazu geht man von einer homogenen Probe aus, die mit Hilfe eines Netzes beschrieben wird, das an Stelle von mehreren tausend Elementen aus nur einem einzigen Element besteht. Die genaue Mikrostruktur oder Domänenkonfiguration wird wie in anderen mikromechanischen Modellen vernachlässigt und die Spontanpolarisation der Einheitszelle geht in die makroskopische Polarisation der Probe über. Dabei wird das Element und mit ihm die externen Koordinaten gegen die internen Koordinaten, vor allem gegen das Separationspotential, gedreht. Die neue Variable, der Winkel zwischen internen und externen Koordinaten, wird über 360° gemittelt um alle möglichen Kristallorientierungen und damit den polykristallinen Charakter der Probe zu berücksichtigen. Der Grenzflächenenergieterm wird nicht mehr benötigt und kann aus der Beschreibung herausgenommen werden. Außerdem verlieren die Variablen G^* und ϵ^* ihre physikalische Bedeutung. Stattdessen wird mit der Spontanpolarisation und dem Koerzitivfeld gearbeitet.

$$\kappa^{sep} \cdot \frac{G^*}{\epsilon^*} = \bar{G} = \kappa_{schalt} E_c P_s \quad (5.19)$$

Die benötigten Materialparameter werden zunächst aus dem zu Grunde liegenden Zustandsfeld-Modell übernommen [121].

$$c_{1111} = c_{2222} = 75,6 \text{ GPa} \quad (5.20)$$

$$c_{1212} = c_{2121} = c_{2112} = c_{1221} = 34,0 \text{ GPa} \quad (5.21)$$

$$c_{1122} = c_{2211} = 20,8 \text{ GPa} \quad (5.22)$$

$$c_{1112} = c_{2212} = c_{1121} = c_{2221} = c_{1211} = c_{1222} = c_{2111} = c_{2122} = 0 \text{ GPa} \quad (5.23)$$

$$e_{112} = e_{121} = 17,0 \text{ C m}^{-2} \quad (5.24)$$

$$e_{211} = -6,5 \text{ C m}^{-2} \quad (5.25)$$

$$e_{222} = 23,3 \text{ C m}^{-2} \quad (5.26)$$

$$e_{111} = e_{122} = e_{212} = e_{221} = 0 \text{ C m}^{-2} \quad (5.27)$$

$$\varepsilon_{11} = \varepsilon_{22} = 1000 \text{ pCV}^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (5.28)$$

$$\varepsilon_{12} = \varepsilon_{21} = 0 \text{ pCV}^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (5.29)$$

$$S_0 = 0,0023 \quad (5.30)$$

$$M = 3,47 \cdot 10^{-7} \text{ AV}^{-1} \text{ m}^{-1} \quad (5.31)$$

$$\bar{G} = 4,2 \cdot 10^4 \text{ J m}^3 \quad (5.32)$$

Die Kleinsignalparameter c_{ijkl} , e_{ijk} und ε_{ij} stimmen zumindest grob mit den entsprechenden Werten für PIC 151 überein und können gegebenenfalls für weiterführende Arbeiten noch angepasst werden. Die Parameter S_0 , M und \bar{G} sind so gewählt, dass mikroskopische, experimentelle Daten einer PZT-Keramik von dem ursprünglichen Zustandsfeld-Modell gut beschrieben werden.

Macht man nun den Übergang zur mikromechanischen, makroskopischen Beschreibung ergibt sich mit $E_c = 1,0 \text{ kV mm}^{-1}$ und $P_s = 0,27 \text{ C m}^{-2}$ folgender Wert für $\kappa_{\text{schalt}} = 0,15556$. Abbildung 5.1 zeigt typische auf diese Weise gewonnene Polungskurven für verschiedene Frequenzen.

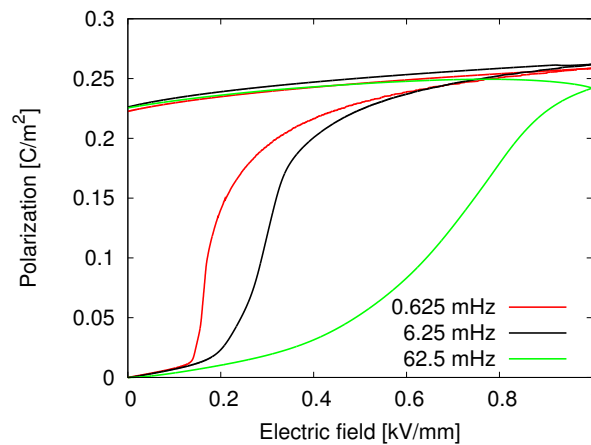


Abbildung 5.1: Typische Polungskurven für verschiedene Frequenzen, die mit dem hier vorgestellten Zustandsfeld-Modell errechnet wurden

6 Diskussion

In diesem Kapitel wird zunächst das ferroelektrisch-ferroelastische Materialverhalten von PZT-Keramiken näher charakterisiert. Dazu wird lineares und nichtlineares Materialverhalten separiert sowie die Gitterdehnung und die Domänenkonfiguration als mikroskopische Ursachen für intrinsisches und extrinsisches Materialverhalten betrachtet (Abschnitt 6.1.1). Der Schwerpunkt der folgenden Diskussion liegt dann auf der Domänenkonfiguration und Domänenkonfigurationsänderungen, also auf Schaltprozessen. Der Unterschied zwischen ferroelektrischem und ferroelastischem Schaltverhalten wird analysiert und das Verhältnis von 180°- und Nicht-180°-Beiträgen abgeschätzt (Abschnitt 6.1.2). Zusätzlich behandelt jeweils ein Abschnitt das Rückschaltverhalten und die Dynamik der Domänenkonfigurationsänderung.

In Abschnitt 6.2 und 6.3 wird schließlich der Einfluss der Temperatur und einer konstanten Druckspannung auf das zuvor charakterisierte ferroelektrisch-ferroelastische Materialverhalten untersucht. Der unterschiedliche Einfluss auf verschiedene Materialien wird über die gesamte Diskussion hinweg berücksichtigt.

6.1 Ferroelektrisch-ferroelastisches Materialverhalten

6.1.1 Der intrinsische und extrinsische Beitrag

Unterhalb der Koerzitivfeldstärke oder der Koerzitivspannung gibt es verschiedene Ansätze den intrinsischen und den extrinsischen Beitrag zum Materialverhalten zu separieren. Der erste nutzt die Frequenzabhängigkeit der dielektrischen Funktion, deren Realteil sowohl für BT-Keramiken als auch für PZT-Keramiken oberhalb einer bestimmten Frequenz signifikant abnimmt [43, 140, 141, 142]. Diese Frequenz liegt im Gigahertz-Bereich und stimmt mit der Frequenz überein, ab der in einem Modell einer schwingenden Domänenwand diese nicht mehr zum Schwingen angeregt werden kann [143]. Es muss sich folglich bei dem verbliebenen, hochfrequenten Anteil um den intrinsischen handeln.

Ein zweiter Ansatz beruht auf der Idee, dass extrinsische Beiträge bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt ausgefroren sind. Es werden die Temperaturabhängigkeiten der relativen Permittivität, des piezoelektrischen Koeffizienten und der Nachgiebigkeit gemessen und auf Null extrapoliert, um den intrinsischen Beitrag zu separieren [41, 62]. Daraus ergibt sich für eine PZT-Keramik bei Raumtemperatur ein extrinsischer Anteil der dielektrischen Funktion von mehr als 75% und ein extrinsischer Anteil des piezoelektrischen Koeffizienten von 63% [60].

Die Resultate der Beugungsexperimente aus Abschnitt 4.3 erlauben es auch für die Großsignalhysteresen, makroskopisches Materialverhalten unter elektrischer oder mechanischer Anregung mit möglichen mikroskopischen Ursachen zu vergleichen. Als makroskopischer Parameter wird die Gesamtdehnung der Probe gewählt (Abb. 4.3 und 4.5), da der extrinsische Anteil der Gesamtdehnung und die Domänenorientierungsdichte gleichermaßen keine 180°-

Domänenkonfigurationsänderungen berücksichtigen. Die Gesamtdehnung in Polungsrichtung setzt sich aus einer linearen und einer nichtlinearen Komponente zusammen.

$$S_3 = S_3^{lin} + S_3^{nl} \quad (6.1)$$

Betrachtet man ausschließlich lineare Vorgänge gilt der Zusammenhang aus Gleichung 2.10 und mit Hilfe des piezoelektrischen Koeffizienten und der elastischen Nachgiebigkeit aus Abbildung 4.27 und 4.31a ergibt sich die lineare Dehnung.

$$S_3^{lin}(\sigma = konst.) = \int d_{33}(E_3) dE_3 \quad (6.2)$$

$$S_3^{lin}(E = konst.) = \int s_{33}(\sigma_3) d\sigma_3 \quad (6.3)$$

Als mikroskopische Ursache der linearen Dehnung gilt häufig der intrinsische inverse piezoelektrische Effekt beziehungsweise die intrinsische linear-elastische Verformung, also eine Veränderung der Gitterdehnung unter dem Einfluss der anregenden Last. Da sich aber, wie zuvor besprochen, die Kleinsignalparameter bereits aus einem intrinsischen und einem extrinsischen Beitrag zusammensetzen (vgl. Gleichung 2.24 - 2.26), kann man nicht davon ausgehen, dass die makroskopische, lineare Dehnung ausschließlich von Gitterdehnungsänderungen herrührt. Vielmehr hat auch die lineare Dehnung einen extrinsischen Anteil, der von reversibel schwingenden Domänenwänden herrührt.

In PIC 151 bei einem elektrischen Feld von 2 kV mm^{-1} beträgt die makroskopische lineare Dehnung $S_3^{lin} = 0,046 \text{ \%}$. Die Gitterdehnung der Elementarzellen, deren polare Achsen parallel zum elektrischen Feld ausgerichtet sind, ist wie erwartet vollständig linear und beträgt $S_3^{Gitter} = 0,064 \text{ \%}$ für 2 kV mm^{-1} (Abb. 4.18b). Allerdings wird in Abbildung 4.18b nur ein kleiner Anteil aller Elementarzellen betrachtet, wie die Verteilung in Abbildung 4.12 für 2 kV mm^{-1} zeigt. Weniger günstig ausgerichtete Elementarzellen liefern kleinere oder sogar negative Beiträge. Unter Berücksichtigung dieser Tatsache und der extrinsischen Beiträge stimmen die Werte

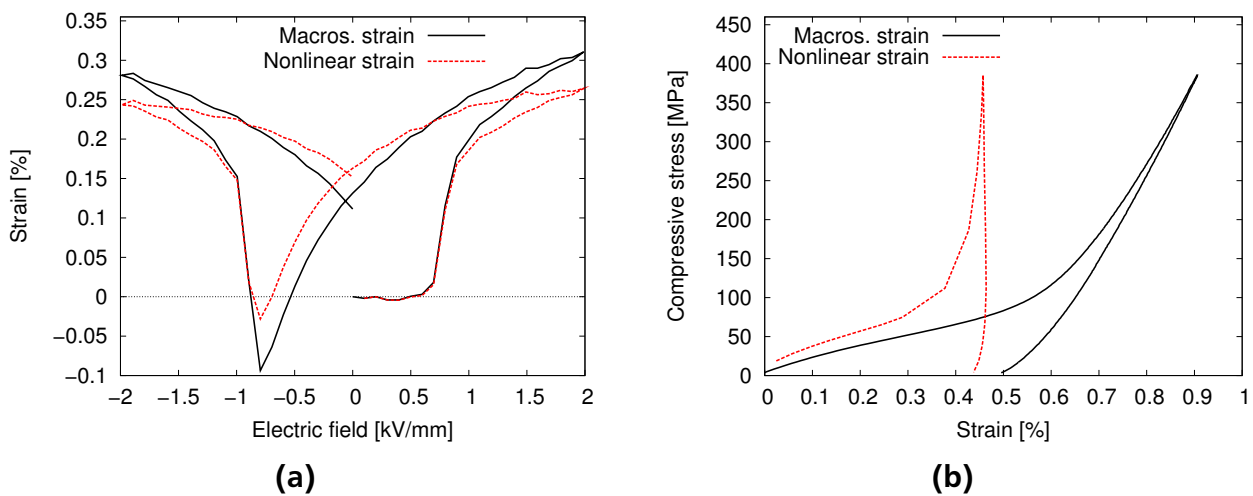


Abbildung 6.1: Ferroelektrische (a) und ferroelastische (b) Dehnungshysterese von PIC 151 bei Raumtemperatur mit der makroskopischen Gesamtdehnung und der ausschließlich nichtlinearen Dehnung

gut überein.

Die makroskopische, nichtlineare Dehnung lässt sich unter Verwendung des linearen Beitrags über Gleichung 6.1 berechnen und ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Als Ursache für den nichtlinearen Beitrag wurde in Abschnitt 2.3.1 die Entstehung und Bewegung von Domänenwänden genannt. Aber aus Abbildung 4.18c ist deutlich zu entnehmen, dass auch die Gitterdehnung einen nichtlinearen und sogar irreversiblen Beitrag zum Materialverhalten liefert. Dabei findet dieser nichtlineare Beitrag der Gitterdehnung entlang der (111)-Richtung – also einer im Kristallsystem nicht ausgezeichneten Richtung – statt. Vergleichbare Ergebnisse für den Fall mechanischer Belastung sind in [144, 145] publiziert. In der Literatur finden sich mehrere mögliche Erklärungen für die ausgeprägte Gitterdehnung entlang einer im Kristallsystem nicht ausgezeichneten Richtung:

In [146] wird angenommen, dass beobachtete Gitterdehnungen durch eine tatsächliche Verzerrung der Einheitszellen hervorgerufen werden. Das Phasendiagramm von PZT wird um eine monokline Phase im Bereich der morphotropen Phasengrenze ergänzt [147]. Diese Erklärung scheint hier eher unwahrscheinlich, da sich die untersuchte Zusammensetzung PIC 151 mit einem prozentualen Titananteil von 51% deutlich auf der tetragonalen Seite des Phasendiagramms findet und nicht im Bereich der morphotropen Phasengrenze. Zudem handelt es sich bei der beobachteten Verzerrung um eine rhomboedrische und keine monokline.

Weiterhin kann im Rahmen der Ginzburg-Landau-Devonshire-Theorie gezeigt werden, dass interne Verspannungen oder lokale Felder, wie sie in einer polykristallinen Keramik vorliegen, unter einer externen Anregung zu einer Polarisationsrotation führen, die auch die herausragenden Eigenschaften an der morphotropen Phasengrenze erklären kann [148, 149]. Dagegen sprechen die Ergebnisse aus [150, 151]. Dort wurde die Dynamik der beobachteten Gitterdehnung entlang einer im Kristallsystem nicht ausgezeichneten Richtung für elektrische Felder unterhalb

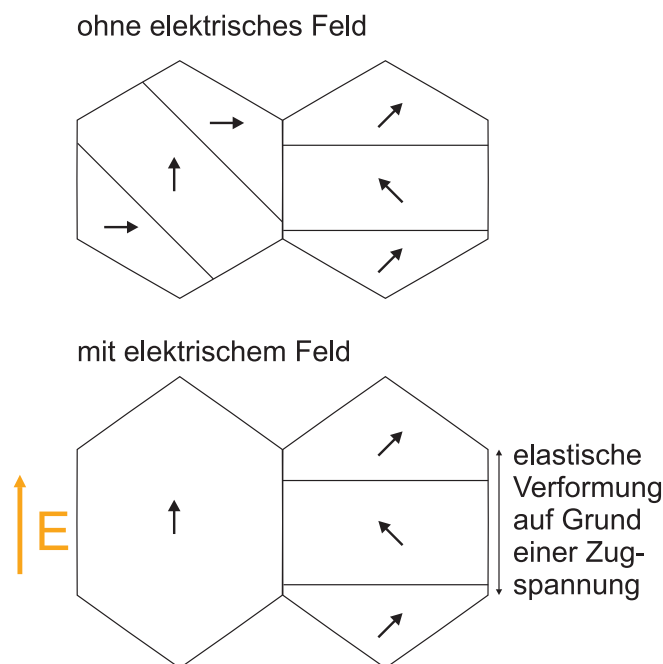


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der elastischen Gitterverzerrung, die auf Grund von Zugspannungen in den nicht-schaltenden Körnern hervorgerufen wird

der Koerzitivfeldstärke untersucht. Die Tatsache, dass eine Zeitabhängigkeit vorliegt, deutet eher auf einen zeitabhängigen Mechanismus hin, der beispielsweise auf Domänenwandbewegung beruht. Eine vergleichbare Zeitabhängigkeit findet sich auch für ferroelastisches Schalten [152]. Ein solcher Mechanismus wird in [153] vorgeschlagen. Es wird angenommen, dass Körner mit unterschiedlichen Ausrichtungen unterschiedlich auf das anregende elektrische Feld reagieren. In Körnern, deren Kristallsystem entlang oder nahe der Richtung des elektrischen Feldes ausgerichtet ist, kommt es wie erwartet zu Schaltvorgängen. In einem freien Korn würde dies zu einer Dehnung des Korns führen. Im Gefüge jedoch liegen Nachbarkörner vor, in denen auf Grund ihrer Ausrichtung keine Schaltvorgänge ablaufen. Das sind für ein tetragonales Kristallsystem vor allem Körner, deren ausgezeichnete Achse einen ungünstigen 45° Winkel mit der Polungsrichtung einschließt und deren $\langle 111 \rangle$ -Richtung folglich in Polungsrichtung zeigt. Es kommt in den schaltenden Körnern zu einer Druckspannung und in den nicht-schaltenden Körnern zu einer Zugspannung (Abb. 6.2). Diese Zugspannung ruft in den nicht-schaltenden Körnern eine elastische Gitterverzerrung hervor. Ein Modellierungsversuch, der auf dieser Idee basiert und einen Eshelby-Ansatz verwendet, liefert gute Ergebnisse [154, 155]. Ein letzter Erklärungsansatz beruht auf der Annahme von im Material vorhandenen Nanodo-

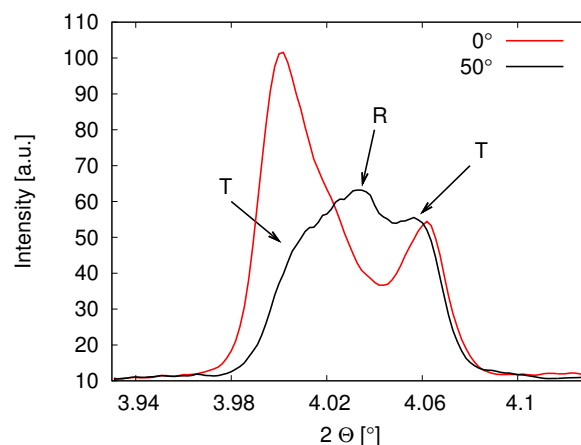


Abbildung 6.3: Ausschnitt des Röntgendiffraktogramms ((200)-Reflex) gemessen an PIC 151 bei Raumtemperatur unter elektrischer Anregung mit 2 kV mm^{-1} ; Dargestellt für einen Winkel zwischen dem elektrischen Feld und dem Streuvektor von $\Psi = 0^\circ$ und $\Psi = 50^\circ$

mänen [156], die unter Feld in ein anderes Kristallsystem übergehen und zu Mikrodomänen zusammenwachsen [157, 158]. Die Triebkräfte für diese Phasenumwandlung sind die zuvor beschriebenen, durch die umliegenden Körner induzierten Spannungen. Tatsächlich beobachtet man für Körner, deren ursprünglich tetragonale, polare Achse um 50° zum elektrischen Feld verkippt ist, dass sich unter elektrischer Anregung zu dem aufgespaltenen tetragonalen 200/002-Reflex ein zusätzlicher rhomboedrischer Reflex bildet (Abb. 6.3). Diese Umwandlung ist in PIC 151 jedoch – möglicherweise auf Grund der Codotierung – vollständig reversibel [159] und kann folglich das Verhalten aus Abbildung 4.18c nur teilweise erklären. In anderen weichdotierten PZT-Keramiken findet jedoch eine irreversible Umwandlung statt [160]. Eine Kombination des dritten und vierten Mechanismus scheint am plausibelsten zur Erklärung des beobachteten Verhaltens.

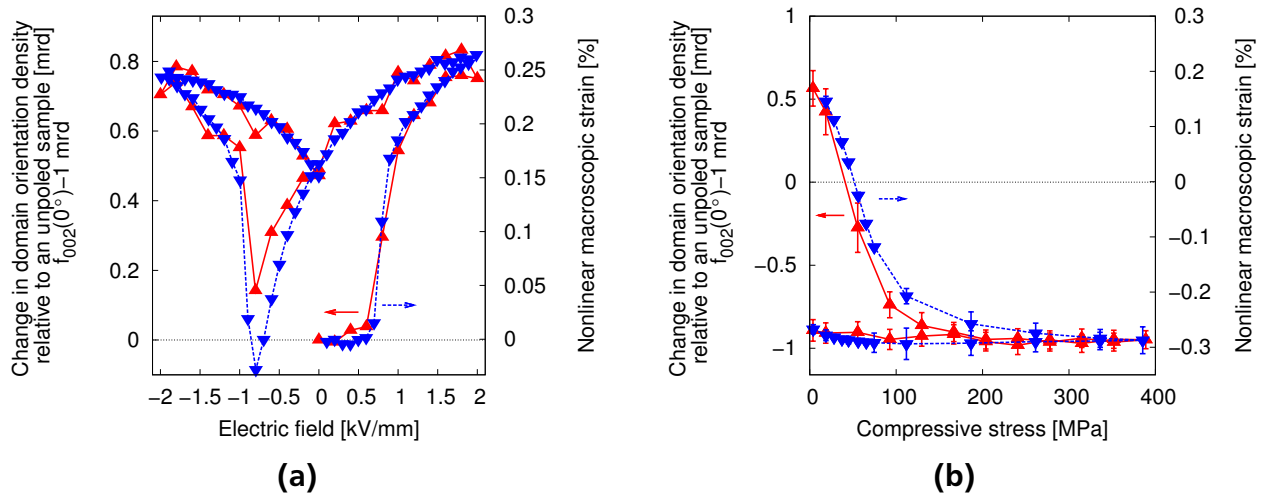


Abbildung 6.4: Ferroelektrische (a) und ferroelastische (b) nichtlineare Dehnung im Vergleich zu der relativen Änderung der Domänenorientationsdichte in Polungsrichtung aus Abbildung 4.13 und 4.14

Zur Differenzierung der nichtlinearen Beiträge, die von Gitterdehnungen beziehungsweise von Domänenkonfigurationsänderungen herrühren, wird die makroskopische, nichtlineare Dehnung mit der Domänenorientationsdichte aus Abbildung 4.13 und 4.14 verglichen. Sowohl die nichtlineare Dehnung als auch die Domänenorientationsdichte beziehen sich auf die ungepolte, statistisch orientierte Probe, wobei zur besseren Vergleichbarkeit an Stelle der Domänenorientationsdichte nur deren Änderung $f_{(002)} - 1 \text{ mrd}$ betrachtet wird. Abbildung 6.4 zeigt, dass die nichtlineare Dehnung sowohl unter elektrischer als auch unter mechanischer Anregung zumindest in ihrer Form vollständig durch die Änderung der Domänenkonfiguration abgedeckt wird. Zusätzliche nichtlineare Anteile – wie der von der Gitterdehnung – können sich nur als Skalierung auswirken. Interessanterweise ist der Skalierungsfaktor von $0,3 \text{ \% mrd}^{-1}$, der den Zusammenhang zwischen der nichtlinearen Dehnung und der Änderung der Domänenkonfiguration beschreibt, im Fall der elektrischen und mechanischen Anregung gleich. Das heißt, dass die zusätzlichen, nichtlinearen Anteile unter elektrischer und mechanischer Anregung in gleicher Höhe zum Tragen kommen. Man kann folglich annehmen, dass die unter elektrischem Feld beobachtete Phasenumwandlung zum rhomboedrischen Kristallsystem auch unter mechanischer Spannung stattfindet, obwohl es auf Grund der experimentellen Anordnung bisher nicht möglich ist dies nachzuweisen.

6.1.2 Ferroelektrisches und ferroelastisches Schaltverhalten im Vergleich

PIC 151

Im Folgenden wird nur der Anteil des Materialverhaltens betrachtet, der auf Domänenkonfigurationsänderungen zurückgeht. Vergleicht man Abbildung 4.39 und 4.44 so fällt auf, dass in PIC 151 unter mechanischer Anregung mit einer Spannungsamplitude von 385 MPa mehr Nicht- 180° -Schaltprozesse stattfinden als unter elektrischer Anregung mit einer Feldamplitude von 2 kV mm^{-1} . Die Domänenorientationsdichte beträgt nach der mechanischen Belastung

0,1 *mrd*. Etwa ein Drittel der betrachteten Einheitszellen wurden im Vergleich zur ungepolten Probe (1,0 *mrd*) geschaltet. In einer ungepolten Probe ist die Ausrichtung der polaren Achsen der Einheitszellen statistisch im Raum verteilt, so dass ein Drittel aller Einheitszellen eine polare Achse aufweist, deren Projektion auf die Polungsrichtung größer ist als die Projektion auf die Ebene senkrecht zur Polungsrichtung. Und nur diese Einheitszellen stehen aus geometrisch-energetischen Gründen überhaupt für Nicht-180°-Schaltprozesse unter mechanischer Belastung zur Verfügung. Folglich finden unter mechanischer Belastung nahezu alle zur Verfügung stehenden Schaltprozesse statt. Dahingegen beträgt die Domänenorientierungsdichte nach der elektrischen Belastung nur 1,6 *mrd*. Etwa 20 % aller Einheitszellen – das entspricht 30 % der aus geometrisch-energetischen Gründen zur Verfügung stehenden zwei Drittel – wurden geschaltet. Ein ähnliches Ergebnis liefert die Betrachtung der remanenten Dehnung aus Abbildung 4.3 und 4.42a: Für eine mechanisch depolarisierte Probe beträgt die remanente Dehnung 0,27 %, für eine elektrisch gepolte Probe 0,20 %. Aus der Domänenorientierungsdichte nach der mechanischen Belastung von 0,1 *mrd* ergibt sich, dass eine remanente Dehnung von 0,27 % einem Schaltanteil von etwa 33 % entspricht. Daraus errechnet sich ein Anteil von 24 % der Einheitszellen, die unter elektrischer Belastung reorientiert wurden. Dieser Wert lässt sich auch durch eine Erhöhung der Feldstärke nicht weiter vergrößern, wie in Abbildung 4.4 zu sehen ist. Durch Schaltprozesse hervorgerufene, interne Verspannungen oder lokale Felder behindern die Reorientierung unter elektrischer Belastung stärker als unter mechanischer. Eine mögliche Begründung liegt in der Dimension der Orientierung. Während es bei der mechanischen Depolarisierung nur eine Vorzugsebene gibt und bereits zwei Drittel der Einheitszellen günstig orientiert sind, wird bei der elektrischen Polung eine Vorzugsrichtung erzeugt, so dass nur ein Sechstel der Einheitszellen günstig orientiert ist. Zusätzlich zu den rein geometrischen Auswirkungen, kann dies auch einen Einfluss auf die depolarisierenden Felder an den Grenzflächen haben. Läge innerhalb eines Kornes nur eine Polarisationsrichtung vor, gäbe es große depolarisierende Felder an den Korngrenzen. Kommen mehrere Polarisationsrichtungen vor, die lediglich in einer Ebene liegen, sind verschiedene Domänenstrukturen denkbar, die die depolarisierenden Felder minimieren.

Eine weitere Möglichkeit den Unterschied zwischen ferroelastischem und ferroelektrischem

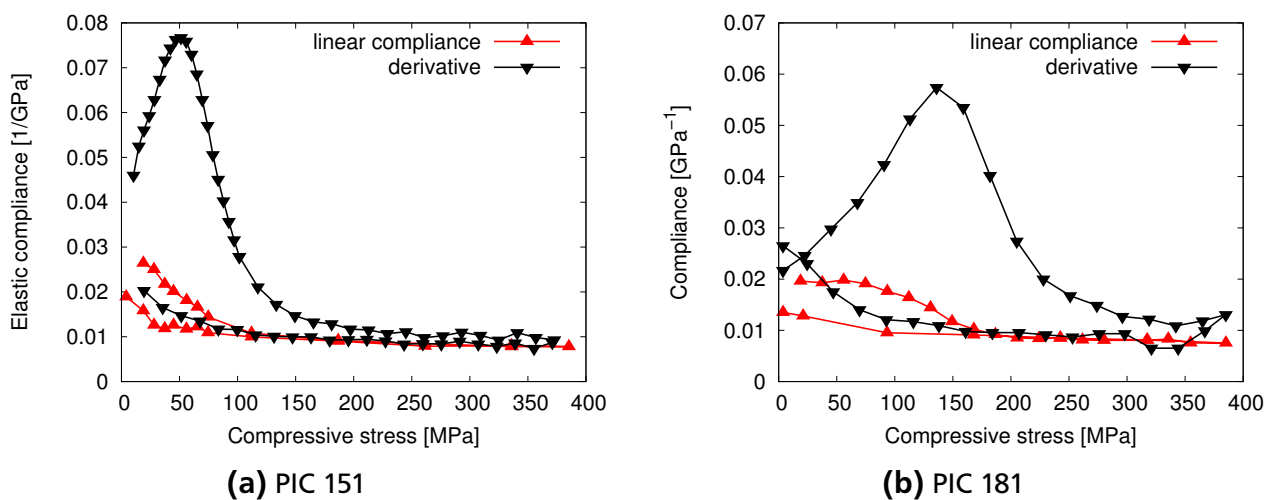


Abbildung 6.5: Vergleich der linear-elastischen Nachgiebigkeit als Funktion der anregenden mechanischen Spannung aus Abbildung 4.31 mit der Ableitung der ferroelastischen Hysterese aus Abbildung 4.5

Schaltverhalten zu erklären sind unterschiedlich starke Wechselwirkungen von ferroelektrischen und ferroelastischen Domänenwänden mit der Defektstruktur des Materials. Außerdem können 180°-Schaltprozesse, die nur unter elektrischen Feldern stattfinden, zusätzliche Wechselwirkungen hervorrufen.

Dass die Wechselwirkung ferroelektrischer Domänenwände mit der Defektstruktur stärker ist als die ferroelastischer Domänenwände, zeigt sich, wenn man die gemessene und die so genannte differentielle relative Permittivität mit der gemessenen und differentiellen Nachgiebigkeit vergleicht (Abb. 6.5). Dabei werden die differentiellen Kleinsignalparameter aus der Steigung der entsprechenden Hysterese gewonnen, sind also eigentlich keine Kleinsignalparameter im Sinne der Definition. Sie enthalten neben den reversiblen auch irreversible Beiträge [161]. An der Koerzitivspannung ist die differentielle Nachgiebigkeit in beiden PI Materialien etwa vier Mal so groß wie die gemessene, reversible Nachgiebigkeit ($s_{33}^{diff} = 0,058 \text{ GPa}^{-1}$; $s_{33} = 0,014 \text{ GPa}^{-1}$). Im elektrischen Fall unterscheiden sich die differentielle Permittivität und die gemessene, reversible Permittivität am Koerzitivfeld um etwa zwei Größenordnungen [162]. Dieser im Vergleich zum mechanischen Fall hohe irreversible Anteil lässt auf eine stärkere Wechselwirkung zwischen den ferroelektrischen Domänenwänden und der Defektstruktur schließen.

Ein weiterer Unterschied zwischen elektrischer und mechanischer Belastung ist der Zustand der Probe nach einiger Zeit. Die Probe aus Abbildung 4.39a wurde zwei Monate vor der Strukturmessung mechanisch depolarisiert (vgl. Polungszustand B aus Abschnitt 4.3.1). Die Domänenorientierungsdichte ist in dieser Zeit auf 0,5 *mrd* gestiegen. Die Probe aus Abbildung 4.44 wurde zwei Monate vor der Messung gepolt (A), aber zum Zeitpunkt der Messung betrug die Domänenorientierungsdichte immer noch 1,6 *mrd*. Es finden mehr Schaltprozesse unter mechanischer Anregung statt, aber die erzeugte Domänenkonfiguration ist weniger stabil. Die bei Schaltprozessen erzeugten internen Verspannungen oder lokalen Felder stellen die ursprüngliche Domänenkonfiguration zumindest in Teilen wieder her.

Während Messungen der remanenten Dehnung oder der Domänenorientierungsdichte nur Nicht-180°-Schalten widerspiegeln, kann die während der Belastung im System dissipierte Energie als Maß für alle Schaltvorgänge verwendet werden. Dazu lässt sich die Energiedichte aus der Integration über die gesamte Polungskurve beziehungsweise die gesamte ferroelastische Hysterese gewinnen (Abb. 4.1 und 4.42).

$$W_{el} = \int P_3 dE_3 \quad (6.4)$$

$$W_{mech} = \int \sigma_3 dS_3 \quad (6.5)$$

Die bei der elektrischen Polung dissipierte Energie beträgt 340 kJ m^{-3} , die bei der mechanischen Depolarisierung dissipierte 240 kJ m^{-3} . Vergleicht man dies mit der remanenten Dehnung oder der Domänenorientierungsdichte, lässt sich ableiten, dass weniger als die Hälfte der bei der elektrischen Polung dissipierten Energie, nämlich 160 kJ m^{-3} , für Nicht-180°-Prozesse aufgewendet wird.

Für das hartdotierte PIC 181 tritt eine messtechnisch bedingte Schwierigkeit auf. In Abbildung 4.1 und 4.2 ist zu erkennen, dass durch Anlegen eines elektrischen Dreieckfelds keine Sättigung in der remanenten Polarisation erreicht wird. Die Domänenkonfiguration der ungepolten Probe wird von der Dotierung zu stark stabilisiert. Die remanente Dehnung nach der Anregung mit einer Feldamplitude von 3 kV mm^{-1} beträgt 0,19 %. Bei 50 °C steigt sie auf 0,24 % an. Dass die remanente Dehnung nicht wie in PIC 151 mit steigender Temperatur abnimmt (Abb. 4.25), ist ein Hinweis darauf, dass auch in der remanenten Dehnung keine Sättigung erreicht wird. Ein weiterer Hinweis leitet sich aus der spontanen Dehnung der Einheitszelle S_0 ab.

$$S_0 = \frac{c - a_0}{a_0} = \frac{2 \cdot (c - a)}{c + 2 \cdot a} \quad (6.6)$$

Diese kann an Hand der durch Röntgenbeugung bestimmten Gitterparameter (Abb. 4.20) errechnet werden und ergibt 1,26 % in PIC 181 und nur 1,02 % in PIC 151. Folglich wird erwartet, dass PIC 181, befände es sich in einem vergleichbaren Polungszustand, auch die größere remanente Dehnung zeigt. Tatsächlich ist aber die remanente Dehnung in PIC 151 größer.

Auch eine mechanische Anregung mit einer Spannungsamplitude von 385 MPa kann nicht alle bis zur Sättigung stattfindenden Schaltprozesse hervorrufen (Abb. 4.42b). Die remanente Dehnung beträgt 0,17 % und die Domänenorientierungsdichte 0,8 mrd. Aber bereits dafür werden 430 kJ m^{-3} im System dissipiert. Schaltprozesse benötigen im hartdotierten Material also mindestens drei Mal so viel Energie wie im codotierten Material.

Das Problem der unvollständigen Polung kann mit feldgekühlt gepolten Proben umgangen werden. Denn feldgekühlt gepolte Proben beider Materialien zeigen die gleiche Domänenorientierungsverteilung (Abb. 4.16) und sind offenbar bis zur Sättigung gepolt, da eine weitere Erhöhung der Temperatur oder des elektrischen Feldes keine Änderung mehr bringt. Trotz der vergleichbaren Domänenorientierungsverteilung besitzt PIC 181 mit 270 pC N^{-1} einen deutlich niedrigeren piezoelektrischen Koeffizienten als PIC 151 mit 505 pC N^{-1} . Der piezoelektrische Koeffizient ist eine materialspezifische Eigenschaft, aber sein extrinsischer Anteil wird auch von der Domänenwandbeweglichkeit und -dichte beeinflusst. Da es sich bei beiden Materialien um Blei-Zirkonat-Titanat ähnlicher Zusammensetzung handelt, beeinflussen die Dotanden offensichtlich die Domänenwandbeweglichkeit, die Domänenwanddichte oder die 180°-Domänenkonfiguration, die in der Domänenorientierungsverteilung nicht berücksichtigt wird.

Zusätzliche Informationen über Stabilisierungseffekte erhält man über den Vergleich der mittels volumensensitiver Neutronenbeugung und mittels oberflächensensitiver Röntgenbeugung bestimmten Domänenorientierungsverteilungen. Für PIC 151 stimmen die Resultate beider Beugungsmethoden gut überein. PIC 181 zeigt in den Röntgenbeugungsexperimenten eine deutlich flachere Domänenorientierung für die feldgekühlt gepolte Probe (vgl. Polungszustand A aus Abschnitt 4.3.1) und die mechanisch depolarisierte Probe (B) besitzt die Domänenorientierungsverteilung einer ungepolten, statistisch orientierten Probe. Daraus lässt sich schließen, dass die Stabilisierung der Domänenkonfiguration an der Oberfläche stärker wirkt als im Inneren der Probe. Interessanterweise gleicht auch die Domänenorientierungsverteilung der feldgekühlt gepolten und anschließend mechanisch depolarisierten Probe (D) der einer statistisch orientierten, ungepolten Probe. Offenbar werden während des Polungsvorgangs interne Verspannungen und

lokale Felder erzeugt, die es der Probe an der Oberfläche ermöglichen unter mechanischer Belastung in ihre Ausgangskonfiguration zurück zu schalten.

Kombinierte elektromechanische Anregung

Der Vergleich zwischen Neutronen- und Röntgenbeugung legt bereits nahe, dass das Verhalten unter kombinierter elektromechanischer Anregung nicht einfach eine Kombination der Verhalten unter elektrischer und mechanischer Anregung ist. Auch die zeitliche Abfolge der elektromechanischen Belastung spielt eine große Rolle [163]. Belastet man eine zuvor gepolte PIC 151 Probe mit einer Druckspannung von 385 MPa in Polungsrichtung (D), so ist die remanente Dehnung mit 0,49 % geringfügig größer als die Summe der remanenten Dehnung 0,47 %, die aus der rein elektrischen (A) und der rein mechanischen Anregung (B) resultieren. Zusätzlich erscheint die so erzeugte Domänenkonfiguration ein wenig stabiler als die durch reine mechanische Anregung erzeugte; die Domänenorientierungsdichte nach zwei Monaten beträgt 0,4 mrd (Abb. 4.16c) und mit 350 kJ m^{-3} wird vergleichsweise wenig Energie im System dissipiert. Obwohl die Unterschiede im Bereich des Messfehlers liegen, lässt sich insgesamt die Tendenz feststellen, dass ferroelastisches Schalten in einer zuvor gepolten Probe mit einer bereits durch ein elektrisches Feld geänderten Domänenkonfiguration erleichtert ist.

Wesentlich deutlicher wird dies noch, wenn eine niedrigere Spannungsamplitude von 56 MPa verwendet wird, die keine vollständige Depolarisation hervorruft, und wenn das elektrische Feld nicht vor, sondern während der mechanischen Anregung wirkt (G). Während die rein mechanische Anregung mit der gleichen Spannungsamplitude (C) zu einer Domänenorientierungsdichte von 0,8 mrd führt, weist die elektromechanisch belastete Probe eine deutlich ausgeprägtere Domänenorientierungsverteilung mit einer Domänenorientierungsdichte von 0,7 mrd auf. Zunächst erscheint dieses Verhalten unerwartet, wirkt doch das elektrische Feld entgegengesetzt zur mechanischen Druckspannung. Aber offensichtlich ändert die elektrische Belastung die Domänenkonfiguration durch 180°-Prozesse oder durch Änderung der Domänenwanddichte und -beweglichkeit in einer Art und Weise, dass ferroelastisches Schalten begünstigt wird.

In PIC 181 ist die remanente Dehnung einer zuvor gepolten und anschließend mechanisch mit 385 MPa belasteten Probe (D) mit 0,65 % fast doppelt so groß wie die Summe der remanenten Dehnungen 0,36 %, die aus der rein elektrischen (A) und der rein mechanischen Belastung (B) resultieren. Die im System dissipierte Energie ist 920 kJ m^{-3} . Da die rein elektrische oder rein mechanische Anregung zu keiner Sättigung führt, kommt der Verstärkungseffekt der kombinierten Belastung auch bei einer Spannungsamplitude von 385 MPa zum Tragen. Das spiegelt sich auch in der Domänenorientierungsverteilung wieder.

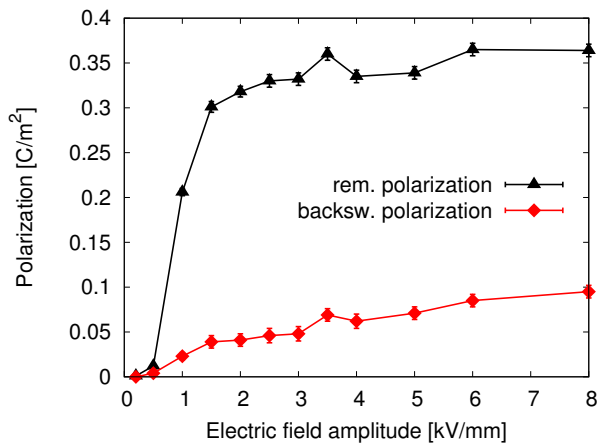
Schließlich liefert der Vergleich von Belastungsszenario D und F eine Abschätzung für das Verhältnis von direkten 180°-Prozessen und solchen, die über zwei Nicht-180°-Prozesse ablaufen. Unabhängig davon, ob das elektrische Feld vor (D) oder gleichzeitig mit (F) der mechanischen Belastung anliegt, findet man die selbe Domänenorientierungsverteilung (vgl. Abschnitt 4.3.1). Die Domänenorientierung in Polungsrichtung von 0,1 mrd lässt darauf schließen, dass nur 3 % der Einheitszellen eine polare Achse besitzen, deren Projektion auf die Polungsrichtung größer ist als die Projektion auf die Ebene senkrecht zur Polungsrichtung. Trotzdem weist die vor der mechanischen Belastung gepolte Probe (D) noch immer einen piezoelektrischen Koeffizienten von 121 pC N^{-1} auf. Befindet sich das Material fortwährend unter Druckspannung, während das elektrische Feld anliegt (F), beträgt der piezoelektrische Koeffizient nur 20 pC N^{-1} . Offensicht-

lich wird ein großer Anteil des 180°-Schalten unterdrückt. Das spricht dafür, dass dieser Anteil eigentlich über zwei Nicht-180°-Prozesse stattfindet. Er lässt sich an Hand der piezoelektrischen Koeffizienten abschätzen. Von den 180°-Schaltprozessen finden 17 % auch unter fortwährender Druckspannung statt, schalten also direkt über einen einzigen 180°-Prozess. Dieses Ergebnis stimmt mit bereits publizierten Werten, die über andere Methoden bestimmt wurden, überein [69]. Die gleiche Abschätzung führt für PIC 181 zu einem Anteil von 4 %.

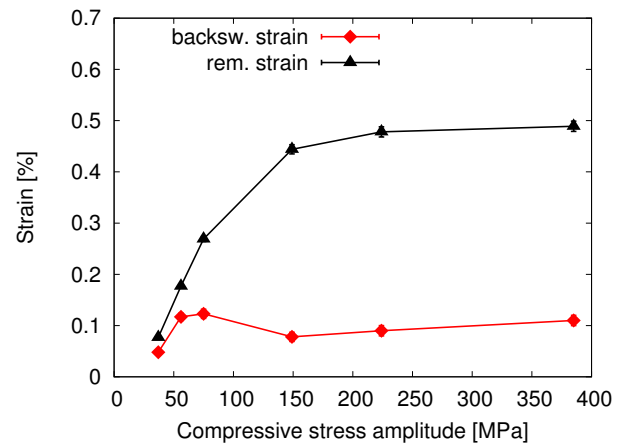
6.1.3 Rückschaltprozesse

Im vorangegangenen Abschnitt wurde vor allem der Zustand nach der Anregung betrachtet. Aber auch der Umfang, in dem ein Material während der Anregung zurückschaltet, sagt etwas über die Domänenkonfigurationsänderungen aus. Genauer ist er ein Maß für die Stabilität der erzeugten Domänenkonfiguration. Wie erwartet berichtet die Literatur von einem sehr deutlichen Einfluss der Dotierung auf Rückschaltprozesse, da die Stabilität der Domänenkonfiguration stark von der Dotierung des Materials abhängt. Während weichdotierte Materialien meist gar nicht zurückschalten, weisen hartdotierte Materialien Rückschaltanteile zwischen 25 % und 100 % je nach Amplitude der anregenden Last auf [20, 58, 164]. Die Rückschaltpolarisation ist als Differenz der linear extrapolierten und der remanenten Polarisation aus der ferroelektrischen Polarisationshysterese definiert; für die ferroelastische Hysterese ist die Rückschaltdehnung als Differenz der linear extrapolierten und der remanenten Dehnung definiert. Die linear extrapolierte Dehnung S^e und die remanente Dehnung S^r sind in Abbildung 3.12b gekennzeichnet. Abbildung 6.6 zeigt die Rückschaltpolarisation und -dehnung für beide Materialien im Vergleich zu den remanenten Werten aus Abbildung 4.2 als Funktion der Lastamplitude. Während die ferroelektrische Rückschaltpolarisation stets mit der Feldamplitude ansteigt – für Amplituden unterhalb der Polungsfeldstärke stärker als für Amplituden oberhalb – zeigt die ferroelastische Rückschaltdehnung ein Maximum. Dieses liegt für PIC 151 bei etwa bei 60 MPa und in PIC 181 etwa bei 150 MPa, also jeweils ungefähr 10 MPa oberhalb der Koerzitivspannung. Für größere Spannungsamplituden dominiert dann die remanente Dehnung das Materialverhalten.

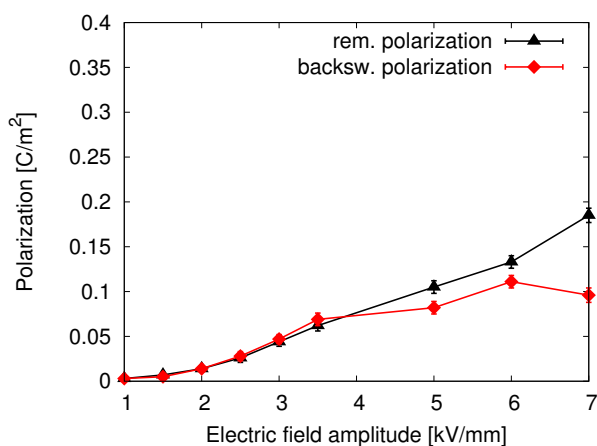
Zur besseren Vergleichbarkeit des ferroelektrischen und ferroelastischen Rückschaltens wird der so genannte Rückschaltanteil betrachtet, der als Quotient aus der linear extrapolierten und der Rückschaltpolarisation beziehungsweise -dehnung definiert ist (Abb. 6.7). Für kleine Amplituden findet man im ferroelastischen Fall mit 38 % (PIC 151) beziehungsweise 58 % (PIC 181) ein ausgeprägteres Rückschaltverhalten als im ferroelektrischen Fall mit 25 % (PIC 151) beziehungsweise 50 % (PIC 181). Aber während der ferroelektrische Rückschaltanteil im gesamten betrachteten Amplitudenbereich annähernd konstant bleibt, nimmt der ferroelastische Rückschaltanteil bis auf 18 % (PIC 151 und 181) ab. Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass ferroelektrische Domänenwände stärker mit der Defektstruktur wechselwirken als ferroelastische. Tatsächlich gilt dies offenbar erst oberhalb von 70 MPa beziehungsweise 150 MPa. Hier ist es der anregenden Spannung möglich, die durch interne Verspannungen oder lokale Felder hervorgerufene Rückstellkräfte zu überwinden. Im ferroelektrischen Fall dagegen werden diese Rückstellkräfte bis zum Erreichen der Durchschlagsfestigkeit nicht überwunden und ab einer Domänenorientierungsdichte von etwa 1,6 mrd werden die internen Behinderungen, vor allem auf Grund der kristallographischen Orientierung in der polykristallinen Probe, schließlich so groß, dass keine weitere Domänenwandbewegung mehr stattfinden kann.



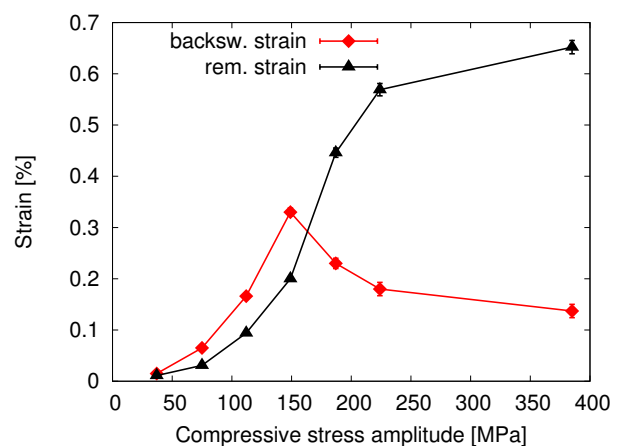
(a) PIC 151



(b) PIC 151



(c) PIC 181

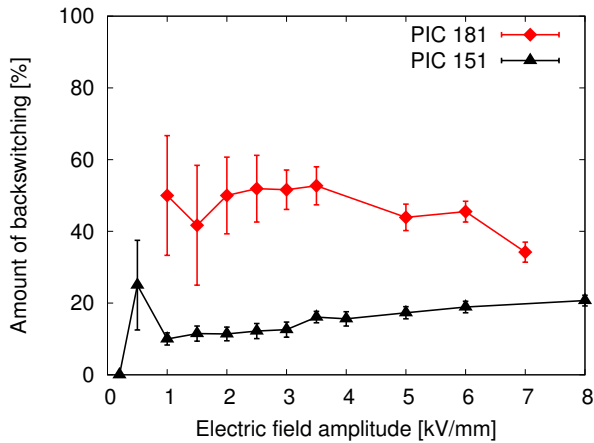


(d) PIC 181

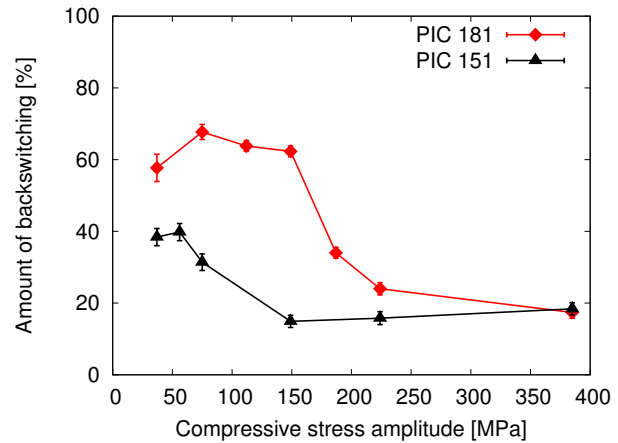
Abbildung 6.6: Vergleich der remanenten Werte für Polarisierung und Dehnung nach der elektrischen beziehungsweise mechanischen Belastung bei Raumtemperatur und der Rückschalt polarisation und -dehnung

Man erwartet, dass der Rückschaltanteil mit der Verzerrungen der Einheitszelle gekoppelt ist. Eine kleinere, spontane Dehnung sollte zu geringeren, internen Verspannungen und somit zu einem geringeren Rückschaltanteil führen. Um dies zu überprüfen wurde bei verschiedenen Temperaturen zwischen 25 °C und 300 °C und somit mit verschiedenen spontanen Dehnungen gemessen (Abb. 4.20). In Abbildung 6.8 zeigt jedoch der in PIC 181 für eine Spannungsamplitude von 385 MPa gemessene ferroelastische Rückschaltanteil das gegenteilige Verhalten. Man muss allerdings berücksichtigen, dass sich nicht ausschließlich die spontane Dehnung variieren lässt und möglicherweise steigt der Rückschaltanteil aus entropischen Gründen allgemein mit steigender Temperatur.

Hinsichtlich der Dotierung weist das PIC 151 Material einen höheren Rückschaltanteil auf als herkömmliche weichdotierte Materialien. Auf Grund der Codotierung ist dies aber nicht unerwartet. Überraschend dagegen ist, dass beide Materialien für Druckspannungen oberhalb von 200 MPa einen vergleichbaren, kleinen Rückschaltanteil zeigen. Scheinbar finden unabhängig von der Dotierung oberhalb einer bestimmten Spannung deutlich mehr irreversible Prozesse im Material statt. Zu einem vergleichbaren Ergebnis kommen auch Calderon-Moreno und Popa,



(a) elektrisch



(b) mechanisch

Abbildung 6.7: Prozentualer Rückschaltanteil nach der elektrischen und mechanischen Belastung bei Raumtemperatur

die sich mit hartdotierten PZT-Keramiken unter zyklischer mechanischer Belastung beschäftigen [165]. Dies liegt darin begründet, dass die Dotierung vor allem die Defektstruktur des Materials beeinflusst. Und da die Wechselwirkungen mit der Defektstruktur von einer Druckspannungen von 200 MPa bereits überwunden wird, wie zuvor dargelegt, verbleibt das materialeigene, nicht von der Dotierung beeinflusste Verhalten. Betrachtet man die beiden Modelle zur Erklärung der Alterung in hartdotierten Materialien, so erscheint an dieser Stelle das Defektdipol-Modell gut geeignet, die Beobachtungen zu erklären. Dabei entspricht die Spannung, die nötig ist die Wechselwirkungen zu überwinden, der Koerzitivspannung der Defektdipole. Unterhalb dieser Spannung stabilisieren die Defektdipole die ursprüngliche Domänenkonfiguration und führen zu einem Materialverhalten, das typisch für hartdotierte Materialien ist. Von Spannungen oberhalb dagegen werden sie genau wie die übrigen Dipole im Material senkrecht zur anregenden Spannung ausgerichtet. Im Modell der freien Ladungsträger würde eine Änderung der Domänenwandkonfiguration zu einer Umverteilung der freien Ladungsträger führen und der Stabili-

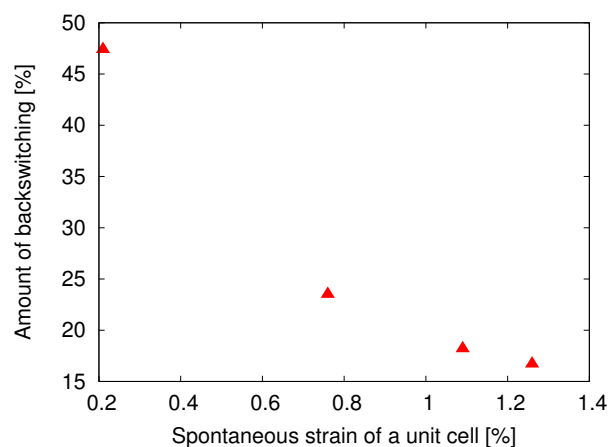
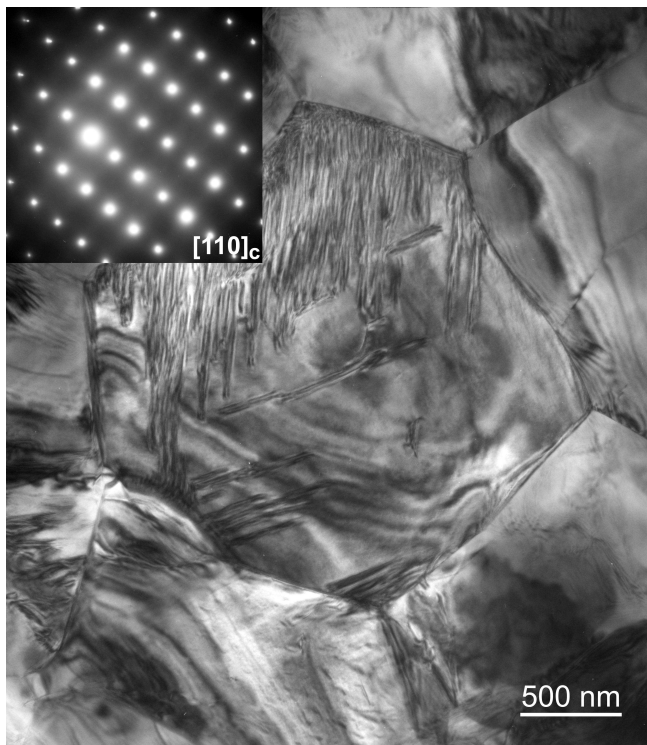


Abbildung 6.8: Prozentualer Rückschaltanteil in PIC 181 nach der mechanischen Belastung als Funktion der spontanen Dehnung der Einheitszelle gemessen bei verschiedenen Temperaturen

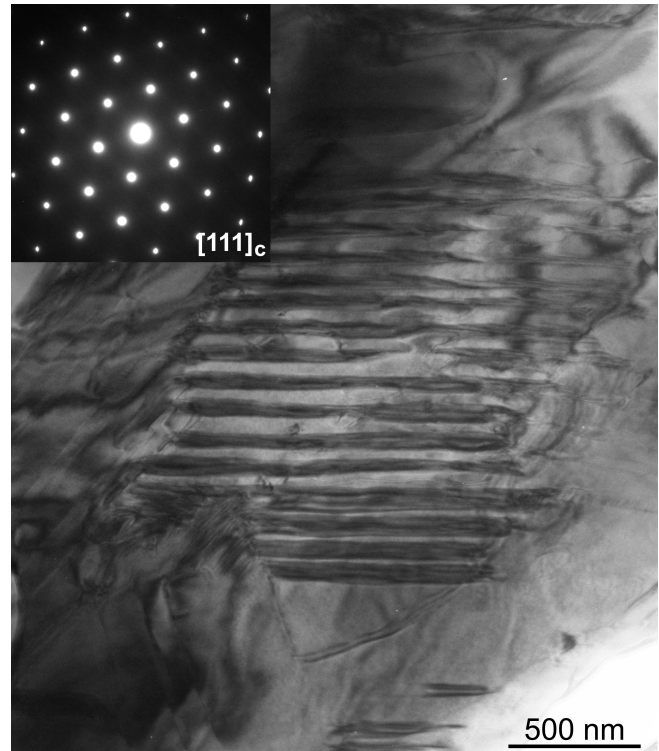
sierungsprozess wäre von der Zeit und nicht von der Spannungsamplitude abhängig. Zur Bekräftigung dieser Überlegung kann man auch die amplitudenabhängige Messung der elastischen Nachgiebigkeit heranziehen (Abb. 4.31). Zu Beginn weist PIC 151 mit $0,026 \text{ GPa}^{-1}$ eine deutlich größere Nachgiebigkeit auf als PIC 181 mit $0,020 \text{ GPa}^{-1}$. Damit verhält sich die elastische Nachgiebigkeit wie der piezoelektrischen Koeffizient und typisch für weich- beziehungsweise hartdotierte Materialien, in denen die Domänenwandbeweglichkeit erhöht beziehungsweise erniedrigt ist. Da auf der Skala der Einheitszelle betrachtet die intrinsische Nachgiebigkeit senkrecht zur polaren Achse s_{11} deutlich kleiner ist als parallel zur polaren Achse s_{33} , nimmt die Nachgiebigkeit an der Koerzitivspannung ab. Für Amplituden oberhalb von 200 MPa jedoch zeigen beide Materialien die gleiche, reduzierte, elastische Nachgiebigkeit von $0,008 \text{ GPa}^{-1}$. Hier ist die Domänenwandbewegung bereits so stark eingeschränkt, dass Dotierungseffekte keine Rolle mehr spielen und es verbleibt die intrinsische Nachgiebigkeit.

Diese einfachen Erklärungen lassen sich jedoch nur heranziehen, wenn die anregende Druckspannung nicht beispielsweise zu einer erhöhten Domänenwanddichte führt. Abbildung 6.9 zeigt Transmissions-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen von PIC 181 Proben nach der Anregung mit Druckspannungen unterschiedlicher Amplitude (0 MPa , 150 MPa und 385 MPa). Für alle drei Proben sieht man über die gesamte Probe verteilt Bereiche mit lamellarer Domänenstruktur und Bereiche mit kleineren, aber unregelmäßigen Strukturen. Auf den ersten Blick besitzt die mit 150 MPa belastete Probe die meisten lamellaren Bereiche und die mit 385 MPa belastete Probe die meisten unregelmäßigen Bereiche. Ein detailliertere, quantitative Untersuchung ist nicht möglich, da sich die Proben trotz einer Bedampfung mit Kohlenstoff unter dem Elektronenstrahl sehr stark aufladen und reißen. Diese Probleme treten für PIC 151 nicht auf, wodurch sich einmal mehr zeigt, dass das Korngefüge in PIC 181 vergleichsweise instabil ist. Die unbelastete PIC 151 Probe weist ebenfalls eine Kombination aus lamellaren und unregelmäßigen Strukturen auf [166]. Vergleicht man die Domänenbreite aller vier Proben so findet sich kein Unterschied und sie liegen zwischen 10 nm und 100 nm . Es wird folglich davon ausgegangen, dass weder die Dotierung noch die mechanische Belastung einen Einfluss auf die Domänenwanddichte haben.

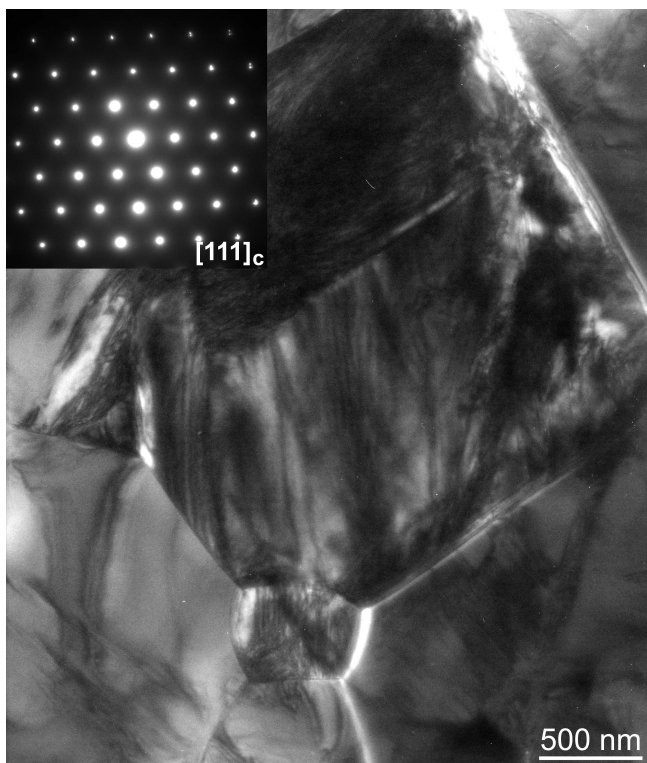
Zu Bemerken ist noch, dass sich die Struktur der unbelasteten Probe unter dem Einfluss des Elektronenstrahls in PIC 151 wesentlich instabiler verhält als in PIC 181. Abbildung 6.10 und 6.11 zeigen für beide Materialien jeweils einen lamellaren Bereich vor und nach der Beleuchtung mit einem fokussierten Elektronenstrahl. Während sich die Domänenkonfiguration in PIC 181 nicht verändert, bewegen sich die Domänenwände in PIC 151 im elektrischen Feld. Dieses Verhalten bestätigt die Annahme, dass im weichdotierten PIC 151 eine höhere Domänenwandbeweglichkeit vorliegt.



(a) 0 MPa



(b) 150 MPa



(c) 385 MPa

Abbildung 6.9: Transmissions-Elektronen-Mikroskop-Aufnahmen (TEM) von PIC 181 nach einer mechanischen Belastung mit verschiedenen Druckspannungsamplituden; Zur Verfügung gestellt von Ljuba Schmitt (Strukturforschung, Technische Universität Darmstadt)

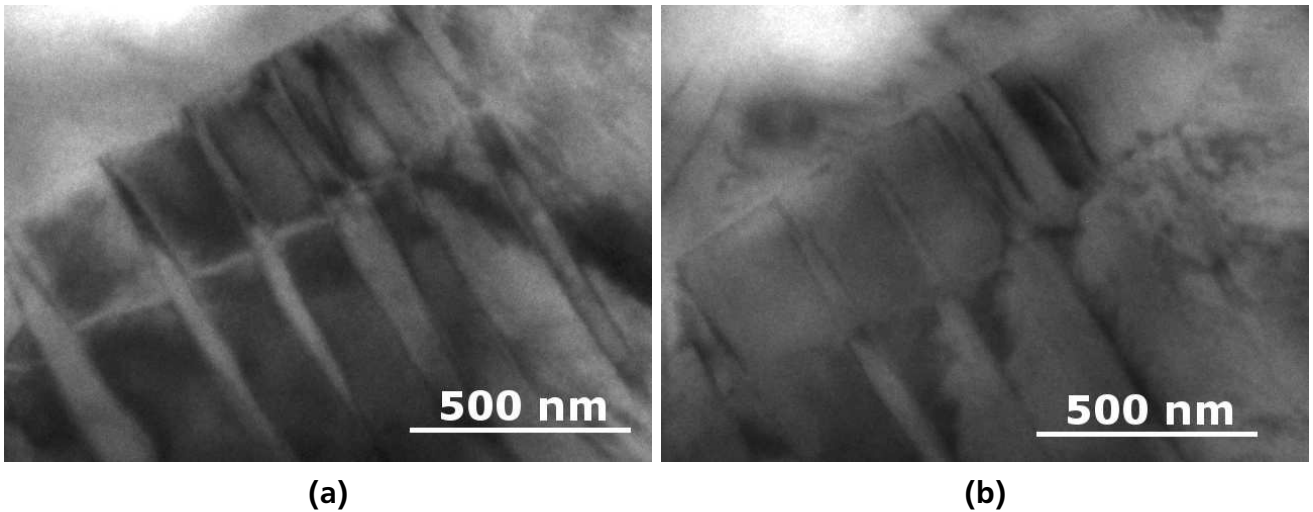


Abbildung 6.10: Ausgewählter Bereich lamellarer Struktur der TEM-Aufnahmen von einer unbehandelten PIC 151 Probe nach und vor der Fokussierung des Elektronenstrahls; Zur Verfügung gestellt von Ljuba Schmitt (Strukturforschung, Technische Universität Darmstadt)

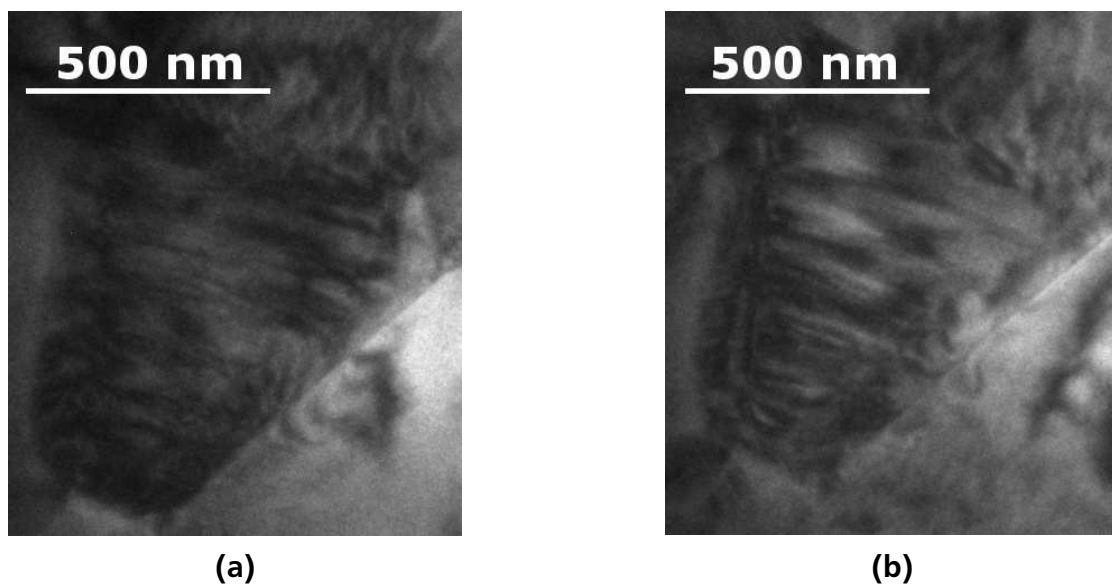


Abbildung 6.11: Ausgewählter Bereich lamellarer Struktur der TEM-Aufnahmen von einer unbehandelten PIC 181 Probe nach und vor der Fokussierung des Elektronenstrahls; Zur Verfügung gestellt von Ljuba Schmitt (Strukturforschung, Technische Universität Darmstadt)

6.1.4 Die Dynamik der Domänenkonfigurationsänderungen

Wie in Abschnitt 2.3.3 dargelegt wird zur Untersuchung der Dynamik der Domänenkonfigurationsänderung zunächst der Zusammenhang zwischen der Koerzitivfeldstärke und der Frequenz betrachtet. Aus Abbildung 4.8a ergibt sich $E_c \propto \ln f$ für die PIC 151 Keramik. Ähnliche Ergebnisse existieren auch in der Literatur [167, 168]. Offensichtlich stimmen diese aber weder mit dem zuvor diskutierten nukleationslimitierten Fall ($\frac{1}{E_c} \propto -\ln(f)$, Gl. 2.44) noch mit dem wachstumsgeschwindigkeitslimitierten Fall ($E_c \propto f^{\frac{1}{2}}$, Gl. 2.51) überein. Vielmehr scheint die Polarisationsdynamik einer polykristallinen Probe von deren Defektstruktur, Wechselwirkungen der Domänenwände mit dieser Defektstruktur und daraus resultierenden internen Verspannungen und lokalen Feldern dominiert zu werden. Lente et al. führen zur Beschreibung eine viskoelastische Kraft ein, die von dem umgebenden Medium auf eine reorientierende Domäne wirkt [168]. Dafür spricht auch die Änderung der Flankensteilheit mit der Frequenz (Abb. 4.7), die in Einkristallen nicht beobachtet wird. Mit steigender Frequenz verschmiert der Feldstärkenbereich, in dem es zu Schaltprozessen kommt, da auf Grund der unterschiedlichen Dynamik verschiedener Wechselwirkungen die Verteilung interner Verspannungen und lokaler Felder sehr viel breiter wird.

Auf der Suche nach einem möglichen Ursprung der Polarisationsdynamik in PIC 151 wird zu-

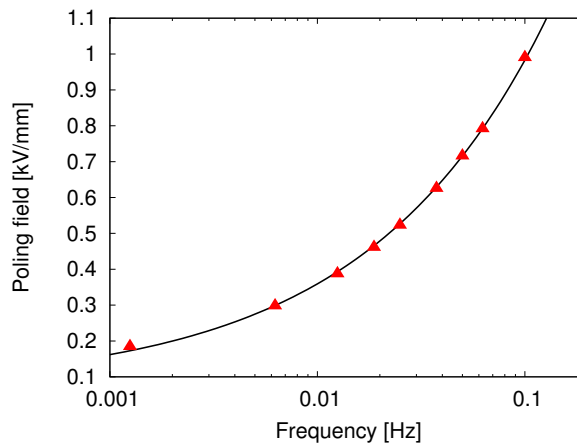


Abbildung 6.12: Aus dem in Abschnitt 5 vorgestellten Phasenfeldmodell gewonnene Frequenzabhängigkeit der Polungsfeldstärke; Die durchgezogene Linie entspricht einer angepassten Wurzelfunktion $E_p(f) = E_a \cdot f^{\frac{1}{2}}$ (Gl. 2.51) mit $E_a = 2,9 \text{ kV mm}^{-1}$

nächst die Frequenzabhängigkeit des in Abschnitt 5 vorgestellten Zustandsfeld-Modells näher analysiert. Da mit diesem Modell vornehmlich Polungskurven modelliert wurden, wird an Stelle der Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke die der Polungsfeldstärke untersucht (Abb. 6.12). Diese beiden Größen unterscheiden sich zwar quantitativ, nicht jedoch qualitativ. Bemerkenswerterweise lässt sich die Dynamik aus Abbildung 6.12 sehr gut mit einer Wurzelfunktion beschreiben. Das heißt, obwohl das Modell keine Domänenwandbewegung beinhaltet, weist es die typische Dynamik eines von Domänenwandbewegung dominierten Systems auf. Allerdings stimmt die modellierte Dynamik eindeutig nicht mit der experimentell gemessenen überein.

Um trotzdem eine Aussage über die Dynamik der Domänenkonfigurationsänderung von PIC 151 machen zu können, wird an Stelle der Hysteresemessungen der einfachere Fall betrachtet: Messungen unter einem instantan angelegten, konstanten elektrischen Feld. Entsprechende ex-

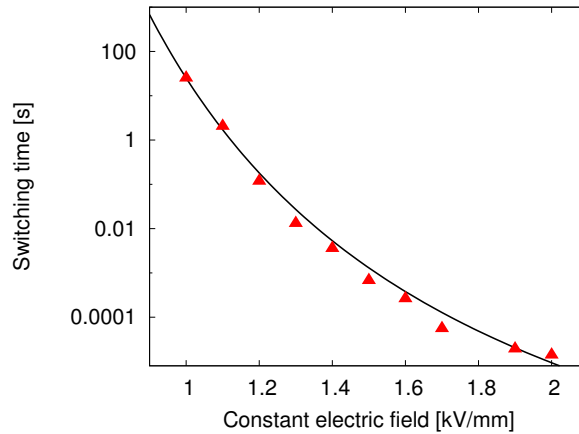


Abbildung 6.13: Relaxationszeit aus [169] für PIC 151; Die durchgezogene Linie entspricht einer angepassten Funktion der Form $\tau_a(E) = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_\alpha}{E}}$ (Gl. 2.39) mit $E_\alpha = 29,6 \text{ kV mm}^{-1}$ und $\tau_0 = 3,51 \cdot 10^{-12} \text{ s}$

perimentelle Daten wurden bereits von Zhukov et al. in [169] veröffentlicht. Abbildung 6.13 zeigt die Relaxationszeit als Funktion des konstanten elektrischen Feldes. Sie lässt sich mit Gleichung 2.39 beschreiben und man kann folglich davon ausgehen, dass die Dynamik in PIC 151 zumindest im beobachteten Frequenzbereich von der Entstehung neuer Domänen geprägt ist. Dieses Ergebnis legt nahe, dass nicht, wie oben vorgeschlagen, der polykristalline Charakter der Probe der Grund für die Abweichung zwischen der theoretischen Vorhersage und der experimentell ermittelten Frequenzabhängigkeit der Koerzitivfeldstärke ist. Denn auch die Messungen unter dem instantan angelegten, konstanten elektrischen Feld sind an einer polykristallinen Keramik durchgeführt worden. Vielmehr ist die Annahme problematisch, dass die durchschnittliche Größe der einzelnen umgewandelten Regionen oder Domänen klein ist im Vergleich zu der gesamten Probengröße. Bei der Herleitung von Gleichung 2.39 und 2.40, gilt diese Annahme zumindest bis zu dem Zeitpunkt an dem der kritischen Parameter – die Relaxationszeit – bestimmt wird, da das elektrische Feld zu Beginn instantan angelegt wird. Bei der Herleitung von Gleichung 2.44 und 2.51 hingegen, ist sie bereits, wenn der kritische Parameter bestimmt wird, nicht mehr gültig, da das elektrische Feld über den gesamten beschriebenen Zeitraum konstant erhöht wird.

Zum Abschluss der Dynamikanalyse soll noch der Einfluss der Frequenz auf die remanente Polarisation der ferroelektrischen Hysterese (an PIC 151) und die remanente Dehnung der ferroelastischen Hysterese (an PIC 181) betrachtet werden. Aus Abschnitt 4.1 ist bekannt, dass zumindest unterhalb der vollständig ausgeprägten Hysterese eine größere Amplitude auch eine größere remanente Polarisation hervorruft (Abb. 4.2a). Wenn nun bei konstanter Amplitude die Koerzitivfeldstärke durch eine Frequenzerniedrigung verringert wird, so entspricht das einer Vergrößerung der Amplitude bei konstanter Koerzitivfeldstärke und könnte die Polarisationsänderung erklären. Zur Überprüfung dieser Überlegung kann Abbildung 4.8b herangezogen werden, in der die remanente Polarisation als Funktion der Frequenz für verschiedene Amplituden aufgetragen ist.

Tabelle 6.1: Relative Amplitude in Bezug auf das Koerzitivfeld für verschiedene Frequenzen bei vergleichbarer remanenter Polarisation

Amplitude $\frac{A}{kV\ mm^{-1}}$	Frequenz $\frac{f}{Hz}$	rel. Amplitude in Bezug auf E_c $\frac{A_{E_c}}{\%}$	Rem. Polarisation $\frac{P_r}{C\ m^{-2}}$
1,5	10	134	0,305
1,2	0,01	142	0,305
1,5	25	131	0,282
1,2	1	127	0,305

Eine Amplitude von $1,5\ kV\ mm^{-1}$ entspricht bei $10\ Hz$ $134\ \%$ der Koerzitivfeldstärke und führt zu einer remanenten Polarisation von $0,305\ C\ m^{-2}$. Im Vergleich dazu entspricht eine Amplitude von $1,2\ kV\ mm^{-1}$ bei $0,01\ Hz$, die ebenfalls zu einer remanenten Polarisation von $0,305\ C\ m^{-2}$ führt, $142\ \%$ der Koerzitivfeldstärke. Eine remanente Polarisation von $0,282\ C\ m^{-2}$ wird für eine Amplitude von $1,5\ kV\ mm^{-1}$ bei $131\ \%$ der Koerzitivfeldstärke ($25\ Hz$) für eine Amplitude von $1,2\ kV\ mm^{-1}$ schon bei $127\ \%$ der Koerzitivfeldstärke ($1\ Hz$) erreicht. Bei $1,2\ kV\ mm^{-1}$ muss die Frequenz um zwei Dekaden und damit die Amplitude von $127\ \%$ auf $142\ \%$ der Koerzitivfeldstärke erhöht werden um den gleichen Anstieg in der remanenten Polarisation zu erzeugen, der bei $1,5\ kV\ mm^{-1}$ durch eine Erhöhung der Frequenz um $15\ Hz$ beziehungsweise der Amplitude von $131\ \%$ auf $134\ \%$ hervor gerufen wird. Neben dem indirekten Einfluss über die geänderte Koerzitivfeldstärke hat die Frequenz folglich auch einen direkten Einfluss auf die remanente Polarisation.

Interessant ist, dass die remanente Dehnung der ferroelastischen Hysterese an PIC 181 bei einer Frequenzerhöhung um eine Größenordnung für eine Spannungsamplitude von $150\ MPa$ um $0,05\ \%$ steigt, für eine Spannungsamplitude von $385\ MPa$ aber um $0,05\ \%$ sinkt. Der Unterschied liegt zwar im Bereich des Messfehlers, aber das gleiche Verhalten lässt sich stärker ausgeprägt auch für eine Temperaturerhöhung beobachten. Daraus folgt, dass die Koerzitivspannung bei einer Frequenzerhöhung genau wie bei einer Temperaturerhöhung sinken muss und eine Spannungsamplitude von $150\ MPa$ bei der höheren Frequenz zu einer weiter ausgeprägten ferroelastischen Hysterese führt. Die Tendenz, dass die Koerzitivspannung mit steigender Frequenz abnimmt, lässt sich auch aus Abbildung 4.9a entnehmen. Warum sich die Koerzitivspannung jedoch bei einer Frequenzänderung entgegengesetzt zu dem Koerzitivfeld verhält, kann auf der Grundlage der vorliegenden Ergebnisse nicht geklärt werden.

6.2 Der Einfluss der Temperatur

Nachdem bisher das Materialverhalten unter elektrischer, mechanischer und elektromechanischer Anregung analysiert wurde, soll in diesem Abschnitt der Einfluss der Temperatur auf das Materialverhalten betrachtet werden.

6.2.1 Ferroelektrische Polarisationshysterese

Bereits in der in Abschnitt 2.1.4 skizzierten Landau-Theorie ergibt sich aus dem temperaturabhängigen Phasenübergang von der paraelektrischen zur ferroelektrischen Phase eine Temperaturabhängigkeit der makroskopischen Materialparameter. Offensichtlich spielt dabei die Curie-Temperatur eine wichtige Rolle für die Beschreibung der Temperaturabhängigkeit. Die Curie-Temperatur kann man auf verschiedenen Wegen experimentell bestimmen, beispielsweise aus dem Maximum der temperaturabhängigen Permittivität (Abb. 4.19) oder als Temperatur, oberhalb derer keine remanente Polarisation mehr im Material erzeugt werden kann (Abb. 4.23). Zudem ist in Abbildung 4.20 die Temperaturentwicklung der mittels Röntgenbeugungsexperimenten gewonnenen Gitterparameter aufgetragen. Hieraus ergibt sich für PIC 151, dass der strukturelle Phasenübergang zur paraelektrischen, kubischen Phase zwischen 300 °C und 320 °C stattfindet (Abb. 4.20a). Der Phasenübergang zur kubischen Phase kann deutlich an dem Verschwinden der tetragonalen Aufspaltung beziehungsweise der Asymmetrie der Reflexe festgemacht werden. Aber bereits oberhalb von 260 °C kann keine remanente Polarisation mehr im Material erzeugt werden und das Maximum der relativen Permittivität liegt ebenfalls bei 260 °C. Eine mögliche Ursache hierfür sind depolarisierende Felder, die bei erhöhter Temperatur auf Grund der steigenden Permittivität zunehmen und das Erzeugen einer remanenten Polarisation verhindern [136]. Die strukturelle Phasenübergangstemperatur in PIC 181 liegt zwischen 330 °C und 350 °C (Abb. 4.20b) und stimmt gut mit der Temperatur des Permittivitätsmaximums von 349 °C überein.

In Abbildung 6.14 ist Gleichung 2.23, das Curie-Weiss-Gesetz, an die experimentellen Daten der relativen Permittivität angepasst. Es ergibt sich $T_C = 276$ °C für PIC 151 beziehungsweise

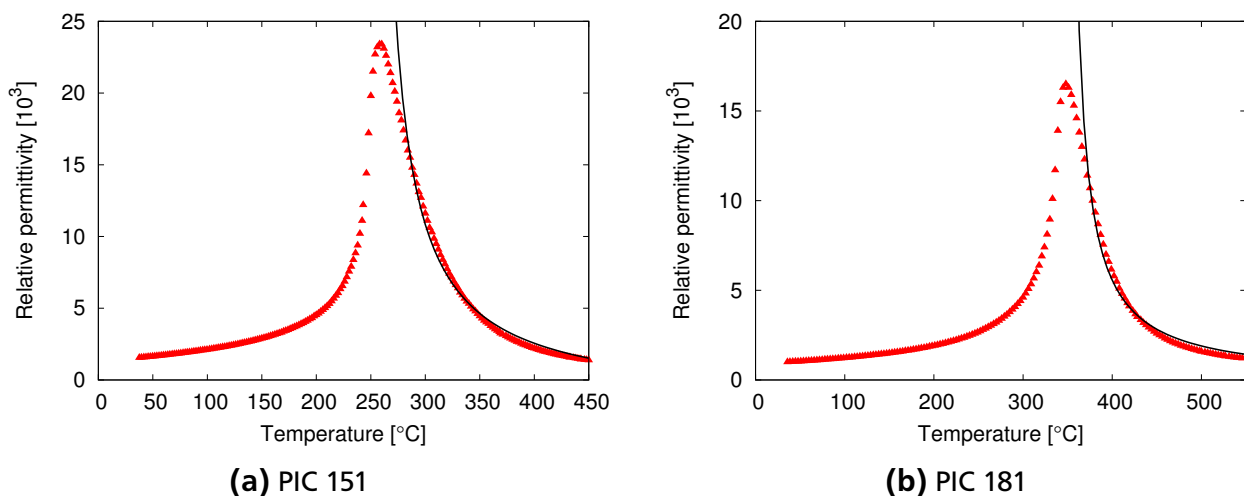


Abbildung 6.14: Temperaturabhängige relative Permittivität von ungepolten Proben; Die schwarze Linie beschreibt das Curie-Weiss-Gesetz

$T_C = 348\text{ °C}$ für PIC 181. Die Temperaturabhängigkeit der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke von PIC 151 (Abb. 4.23a und 4.22a) stimmt qualitativ mit Ergebnissen vergleichbarer Experimente in der Literatur überein [167] und liefert $T_C = 254\text{ °C}$ beziehungsweise $T_C = 297\text{ °C}$.

Aus den Messungen mit einer Feldamplitude von $0,8\text{ kV mm}^{-1}$ geht hervor, dass die Temperaturabhängigkeit der remanenten Polarisation und der Koerzitivfeldstärke, ähnlich wie unter dem Einfluss verschiedener Frequenzen, unabhängig voneinander sind. Für PIC 181 ist der untersuchte Temperaturbereich leider nicht ausreichend, um eine Aussage über die temperaturabhängige Polarisation und Koerzitivfeldstärke im Rahmen der Landau-Theorie zu machen.

6.2.2 Ferroelektrische Dehnungshysterese

Wesentlich komplexer als die Temperaturabhängigkeit der ferroelektrischen Polarisationshysterese ist die der ferroelektrischen Dehnungshysterese [170], im Folgenden für PIC 151 besprochen. Dass die spontane Dehnung der Einheitszelle mit der Temperatur abnimmt, führt zu einer Verringerung der Energie der Nicht-180°-Schaltprozesse und damit zu vermehrtem Schalten, im Folgenden als Mechanismus A bezeichnet. Zusätzlich verringert die vergrößerte Ionenbeweglichkeit die Energie aller Schaltprozesse, also auch der 17 %, die direkt über 180°-Schalten stattfinden (vgl. Abschnitt 6.1.2) und die über den intrinsischen piezoelektrischen Effekt ebenfalls die Temperaturabhängigkeit der Dehnung beeinflussen können. Dieser Anteil ist zunächst keinem Mechanismus zugeordnet, da er keinen Einfluss auf die remanente Dehnung hat. Zum Anderen vermindert die gesenkte, spontane Dehnung auch die Auswirkung, die ein Nicht-180°-Schaltvorgang mit sich bringt, im Folgenden als Mechanismus B bezeichnet. Ohne experimentelle Untersuchungen ist nicht vorhersagbar, welcher Mechanismus die Temperaturabhängigkeit der Dehnung dominiert.

Um der Einfachheit halber zu Beginn nur den Einfluss der Nicht-180°-Prozesse zu betrachten, kann die remanente Dehnung aus Abbildung 4.25 herangezogen werden. Da beide Mechanismen mit der spontanen Dehnung skalieren, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit, die jedoch offensichtlich von Mechanismus B dominiert wird.

Der intrinsische piezoelektrische Effekt gilt in einem weiten Temperaturbereich als temperaturunabhängig [60, 171]. Dies bestätigt sich, wenn man die Temperaturabhängigkeit der Gesamtdehnung (Abb. 4.26a) im Vergleich zu der der remanenten Dehnung betrachtet. Beide sinken linear um etwa 0,2 % und folglich resultiert die Temperaturabhängigkeit der Gesamtdehnung nicht aus dem intrinsischen Effekt.

Ein interessantes Verhalten zeigt der Abstand zwischen der kleinsten Dehnung und der Dehnung der ungepolten unbelasteten Probe aus der ferroelektrischen Dehnungshysterese (Abb. 4.24). Er ist stark temperaturabhängig und wechselt zwischen 200 °C und 250 °C sogar von einem negativen zu einem positiven Vorzeichen. Die Dehnung einer einmal gepolten Probe kann aber nur auf Grund des intrinsischen Effektes oder durch 180°-Schalten, das über zwei Nicht-180°-Prozesse stattfindet, unter die Dehnung der ungepolten Probe fallen. Separiert man die Gesamtdehnung in einen in Bezug auf die gepolte, unbelastete Probe negativen und einen positiven Anteil, fällt auf, dass mit steigender Temperatur nur der negative Anteil abnimmt, während der positive Anteil konstant bleibt. Das ist auf die Änderung des Koerzitivfeldes mit der Temperatur zurückzuführen. Bei erhöhter Temperatur finden die Schaltprozesse früher statt, so dass der negative

Anteil des intrinsischen piezoelektrischen Effekt nicht zum Tragen kommt beziehungsweise bereits ausreichend viele vollständige 180°-Prozesse statt gefunden haben. Daher ändert sich auch der Abstand der kleinsten Dehnung zur Dehnung der ungepolten Probe mit der Temperatur.

6.2.3 Ferroelastische Hysterese

Vergleichbar mit dem ferroelektrischen Fall sinkt die remanente Dehnung der ferroelastischen Hysterese linear mit der Temperatur (Abb. 4.29b). Es konkurrieren auch im ferroelastischen Fall die mit der spontanen Dehnung skalierenden Mechanismen A und B, wobei Mechanismus B dominiert. Vergleicht man den ferroelektrischen und den ferroelastischen Fall für PIC 151 quantitativ (Abb. 6.15), so fällt auf, dass das Verhältnis der remanenten Dehnung mit der Temperatur konstant bleibt. Die remanente Dehnung beruht aber nur auf Nicht-180°-Prozessen, so dass also auch das Verhältnis von ferroelektrischem und ferroelastischem Nicht-180°-Schalten konstant bleibt.

Im Gegensatz zu den ferroelektrischen Experimenten lässt sich auch die remanente Dehnung

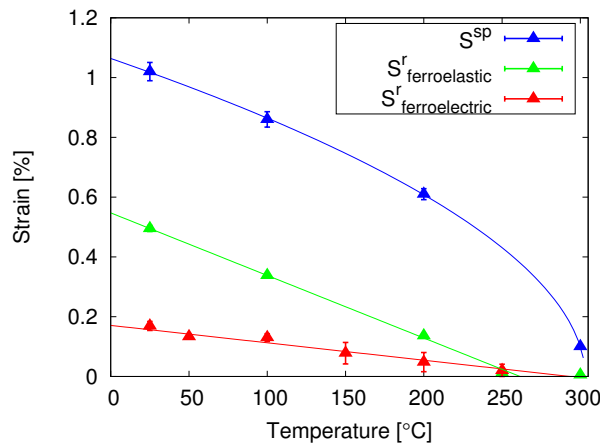
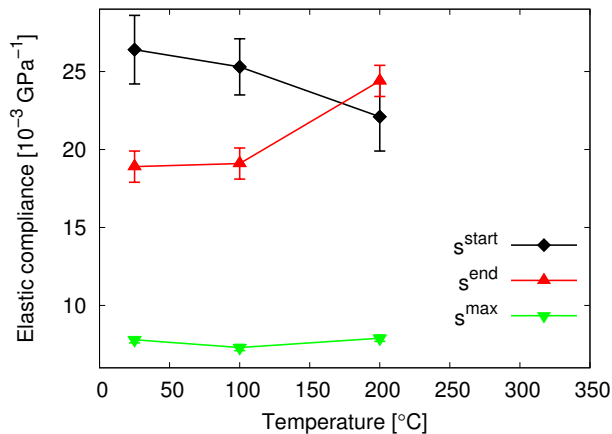


Abbildung 6.15: Vergleich der remanenten Dehnung aus Abbildung 4.25 und 4.29b mit der spontanen Dehnung als Funktion der Temperatur

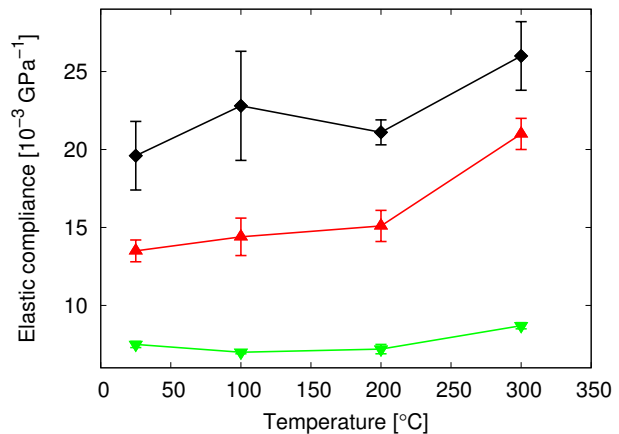
von PIC 181 temperaturabhängig messen. Dabei fällt auf, dass PIC 151 und PIC 181 mit $0,002 \% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ die gleiche Änderungsrate der remanenten Dehnung mit der Temperatur zeigen. Die Temperaturabhängigkeit resultiert also aus grundlegenden Materialeigenschaften und nicht aus dem Einfluss der Dotanden. Aus der linearen Anpassung der remanenten Dehnungen ergibt sich $T(S_r = 0) = 266 \text{ } ^\circ\text{C}$ beziehungsweise $T(S_r = 0) = 345 \text{ } ^\circ\text{C}$ für PIC 151 und PIC 181, was für beide Materialien gut mit Werten aus Abschnitt 6.2.1 zuvor übereinstimmt.

Abbildung 4.30 kann man entnehmen, dass die remanente Dehnung in PIC 181 für eine kleinere Spannungsamplitude von 150 MPa mit der Temperatur steigt. Dies lässt sich erklären, wenn man berücksichtigt, dass die Koerzitivspannung mit der Temperatur sinkt (Abb. 4.29a). Während bei Raumtemperatur die verkleinerte Spannungsamplitude nicht zu einer vollständig ausgeprägten Hysterese führt, kann dies bei $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ bereits möglich sein. Abbildung 4.23a zeigt ein ähnliches Verhalten im ferroelektrischen Fall für eine Feldamplitude von $0,8 \text{ kV mm}^{-1}$.

In Abbildung 6.16 ist noch einmal die Nachgiebigkeit aus Abbildung 4.31 zu Beginn der Belastung, bei größter Spannung und nach der Belastung (Definition siehe Abb. 3.12b) als Funktion



(a) PIC 151



(b) PIC 181

Abbildung 6.16: Temperaturabhängige Nachgiebigkeit zu Beginn der ferroelastischen Hysterese, unter größter Druckspannung und nach der ferroelastischen Hysterese

der Temperatur aufgetragen. Die Nachgiebigkeit von nicht-ferroelastischen Materialien beziehungsweise der von ferroelastischen Schaltvorgängen unabhängige Anteil der Nachgiebigkeit steigt mit der Temperatur. Deshalb beobachtet man für die Nachgiebigkeit nach der Belastung, wenn alle möglichen Schaltprozesse bereits stattgefunden haben, einen Anstieg mit der Temperatur. Für das hartdotierte Material findet sich der gleiche Anstieg vor der Belastung. In PIC 151 sinkt dagegen die elastische Nachgiebigkeit vor der Belastung mit der Temperatur. Der Grund dafür kann die 3,9 MPa große Vorlast sein. Die Koerzitivspannung in PIC 151 beträgt nur 36 % der Koerzitivspannung in PIC 181 und nimmt mit steigender Temperatur noch weiter ab. Deshalb kann es schon unter der Vorlast zu Schaltprozessen kommen, deren Anzahl mit der Temperatur steigt und zu einer Abnahme der Nachgiebigkeit führt (vgl. Abschnitt 6.1.3). Die intrinsische Nachgiebigkeit, die unter der größten Spannung gemessen wird, bleibt mit Temperaturänderungen konstant.

In PIC 151 wird zusätzlich der Einfluss der Temperatur, bei der die Probe angeregt wurde, auf die Domänenorientierungsverteilung untersucht. Dazu wird die feldgekühlt gepolte Probe bei unterschiedlichen Temperaturen mit einer Spannungsamplitude von 385 MPa mechanisch belastet (vgl. Polungszustand D aus Abschnitt 4.3.1). Anschließend werden bei Raumtemperatur Röntgenbeugungsexperimente durchgeführt. Dabei findet sich jedoch kein Unterschied zu der in Abbildung 4.17a gezeigten Domänenorientierungsverteilung der bei Raumtemperatur belasteten Probe [172]. Da in einer gepolten Probe nach einer Druckspannungsbelastung von 385 MPa alle möglichen Schaltvorgänge bereits stattgefunden haben, ist es nicht überraschend, dass auch eine erhöhte Temperatur während der Belastung keine weiteren Schaltvorgänge hervorruft. Unerwartet ist jedoch die Tatsache, dass eine Belastung bei erhöhter Temperatur keine höhere oder niedrigere Stabilität der neuen Domänenkonfiguration erzeugt. Vielmehr weisen die Proben unabhängig von der Temperatur während der Belastung den Rückgang der Domänenorientierungsdichte in Polungsrichtung von 0,1 mrd auf 0,5 mrd innerhalb von einem Monat auf. Einen Unterschied sieht man dagegen im piezoelektrischen Koeffizienten der bei verschiedenen Temperaturen belasteten Proben. Offensichtlich sind die internen Wechselwirkungen mit der Defektstruktur kaum von der Temperatur abhängig, die Änderungen der Domänenwandbeweglichkeit und -dichte hingegen schon.

6.3 Der Einfluss einer konstanten Druckspannung

6.3.1 PIC 151

Abbildung 4.36 zeigt, dass es anders als unter dem Einfluss der Temperatur im Material im betrachteten Druckspannungsbereich bis zu 385 MPa zu keinem druckspannungsinduzierten Phasenübergang kommt, da die relative Permittivität bei steigender Druckspannung kein Maximum, keine Unstetigkeit und keine anders geartete Anomalie besitzt. Trotzdem weist die relative Permittivität eine deutliche Beeinflussung durch die mechanische Belastung auf. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Nishi und Krüger [173, 174]. Nach der mechanischen Anregung ist die relative Permittivität insgesamt um 880 gestiegen. Dabei findet dieser Anstieg vor allem bei Spannungen unterhalb von 100 MPa statt. Es gibt zwei mögliche Erklärungen für den Anstieg der relativen Permittivität.

Anders als die Nachgiebigkeit (vgl. Abschnitt 6.1.3) ist die intrinsische relative Permittivität

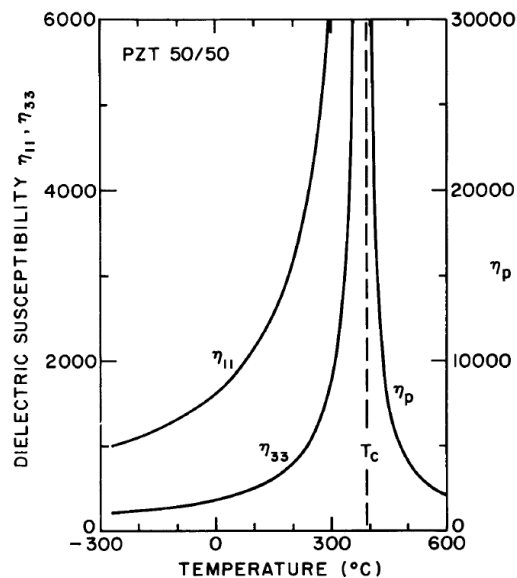


FIGURE 8 The theoretical dielectric susceptibility coefficients of PZT 50/50 plotted versus temperature.

Abbildung 6.17: Temperaturabhängige relative Permittivität einer PZT-Keramik in Richtung der polaren Achse und senkrecht dazu aus [175]

auf der Skala der Einheitszelle in Richtung der polaren Achse ϵ_{33} niedriger als senkrecht dazu ϵ_{11} (Abb. 6.17) [175]. Während die elastische Nachgiebigkeit nach der mechanischen Depolarisierung um $0,007 \text{ GPa}^{-1}$ gesunken ist, erwartet man für die relative Permittivität einen entsprechenden Anstieg. Allerdings ist die relative Permittivität auch nach einem Polungsvorgang um 820 gestiegen. Eine mögliche Erklärung dafür liegt bei dem extrinsischen Anteil der relativen Permittivität, denn unter dem Einfluss der externen Last kann sich beispielsweise die Domänenwandbeweglichkeit ändern. Das erklärt auch den Abfall bei Spannungen oberhalb von 100 MPa, denn hier unterdrückt die Druckspannung die Domänenwandbeweglichkeit.

Der Einfluss einer uniaxialen Druckspannung auf die ferroelektrischen Hysteresen wurde bereits in [21, 176, 177] untersucht. Remanente Polarisierung und Koerzitivfeldstärke nehmen nichtline-

ar mit steigender Druckspannung ab. Außerdem wird eine Aufweitung der Koerzitivfeldstärke beobachtet. Auch die im System dissipierte Energie nimmt nichtlinear ab. Das Skalengesetz jedoch, das die Entwicklung der dissipierten Energie mit der Amplitude und der Frequenz des anregenden Feldes beschreibt, bleibt unter uniaxialer Druckspannung erhalten [178].

Vergleicht man die Literaturergebnisse mit Abbildung 4.33, dann fällt auf, dass in der Literatur von einem wesentlich deutlicheren Abfall der Koerzitivfeldstärke auf $0,5 \text{ kV mm}^{-1}$ im hier betrachteten Spannungsbereich berichtet wird [177]. Dies liegt in der dort verwendeten Feldamplitude von 2 kV mm^{-1} begründet. Durch die Aufweitung der Koerzitivfeldstärke zu einem Koerzitivfeldbereich reicht die Feldamplitude von 2 kV mm^{-1} nicht mehr aus, die Hysterese vollständig zu entwickeln. Und aus Abbildung 4.22a geht hervor, dass die zu kleine Feldamplitude auf Grund der Definition der Koerzitivfeldstärke zur Bestimmung zu kleiner Werte führt. Aus Abbildung 4.33 kann man entnehmen, dass der Einfluss der Temperatur auf die remanente Polarisation ausgeprägter ist als der Einfluss der Druckspannung. Bezüglich des Koerzitivfeldes ist der Einfluss der Druckspannung eher gering und die Temperaturabhängigkeit dominiert das Materialverhalten.

Zu der remanenten Polarisation zeigt Abbildung 4.34 die in der Literatur nicht beschriebene, druckabhängige remanente Dehnung. Noch deutlicher und bereits für Druckspannungen von 30 MPa wird hier der Einfluss der Temperatur von dem Einfluss der mechanischen Belastung übertroffen. Bei Raumtemperatur kommt es sogar ab einer konstanten Druckspannung von 50 MPa zu negativen Werten für die remanente Dehnung. Offensichtlich dominiert die mechanischen Belastung zumindest bezüglich den Nicht- 180° -Prozessen nicht nur den Einfluss der Temperatur sondern auch die elektrische Anregung. Die negative remanente Dehnung überrascht zunächst, da die mechanische Druckspannung bereits wirkt, wenn das elektrische Feld angelegt wird und die ersten Daten aufgezeichnet werden. Aber wie aus Abschnitt 6.1.2 bekannt, erhöht eine zusätzliche elektrische Anregung den Anteil an ferroelastisch schaltenden Einheitszellen, so dass sich die negative remanente Dehnung erklären lässt. Da das Material aber unter einer konstanten Druckspannung von 50 MPa eine remanente Polarisation von etwa $0,25 \text{ C m}^{-2}$ zeigt, werden die 180° -Prozesse offenbar von der konstanten Druckspannung nur wenig behindert. Dies bedeutet gleichzeitig, dass deutlich mehr als die Hälfte der remanenten Polarisation ausschließlich von 180° -Prozessen herrührt.

Betrachtet man die 2 kV mm^{-1} -Polungskurve einer zuvor mit 385 MPa uniaxial mechanisch depolarisierten Probe und einer zuvor ungepolten Probe, so weist Erstere eine deutlich steilere Flanke an der Koerzitivfeldstärke auf (Abb. 4.38a). Die erzeugte remanente Polarisation ist jedoch in beiden Proben identisch. Da die Probe nach der mechanischen Belastung bis auf $0,1 \text{ mrd}$ in Polungsrichtung depolarisiert ist (Abschnitt 6.1.2), findet bei der elektrischen Polung nahezu ausschließlich Nicht- 180° -Schalten statt. Daraus folgt, dass Nicht- 180° -Prozesse in einem sehr engen Feldbereich ablaufen, während 180° -Prozesse, die zu 83 % aus zwei Prozessen zusammengesetzt sind, zu einem breiten Polungsfeldbereichs führen. Deshalb weist eine zuvor mit 300 MPa radial belastete Probe, deren 180° -Schaltanteil während der Polung gegenüber dem Nicht- 180° -Anteil deutlich erhöht ist, auch einen zusätzlich verbreiterten Polungsfeldbereich auf. Die aufgeweitete Koerzitivfeldstärke, die in der ferroelektrischen Polarisationshysterese unter uniaxialer Druckspannung beobachtet wird, lässt sich also auf die vergleichsweise hohe Anzahl an 180° -Prozessen zurückführen.

Interessanterweise beeinflusst die zuvor angelegte Druckspannung die Domänenkonfigurationsänderungen nicht nur während des ersten Polungsvorgangs sondern auch nachhaltig. Dazu wird

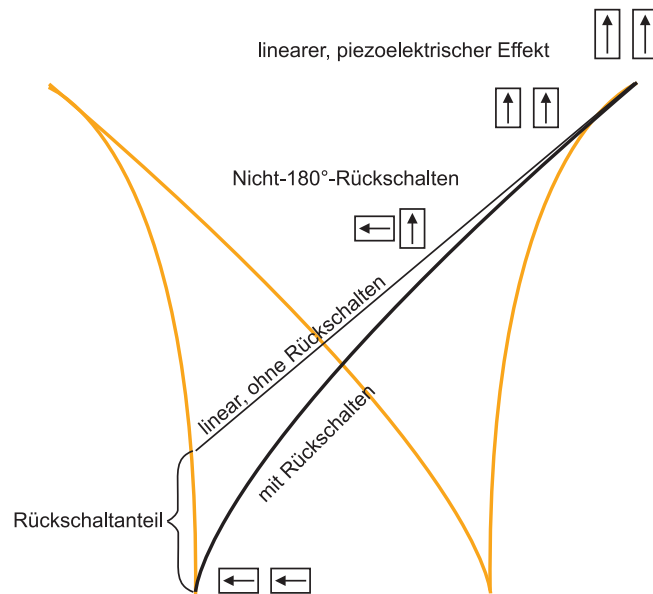


Abbildung 6.18: Schematische Darstellung der Auswirkung von Nicht-180°-Rückschalten auf die negativen Spitzen der Schmetterlingshysterese

die Schmetterlingshysterese der Domänenorientierungsdichte unter elektrischer Anregung herangezogen (Abb. 4.39). Der Hauptunterschied zwischen einer uniaxial mechanisch vorbelasteten und einer ungepolten Probe ist – abgesehen von den verschiedenen Startwerten – die fehlende Spitze beim ersten Erreichen der negativen Koerzitivfeldstärke. Im zweiten Zyklus scheint diese Spitze zumindest zum Teil bereits wieder vorhanden zu sein. Die Spitzen der Schmetterlingshysterese werden vor allem durch allmähliches Nicht-180°-Rückschalten hervorgerufen. Dies ist in Abbildung 6.18 an Hand einer schematischen Darstellung verdeutlicht. Finden nun alle 180°-Schaltprozesse direkt statt, so verschwindet die Spitze. Offenbar hat die mechanische Vorbelastung auch über die erste Polung hinaus, das Verhältnis der direkt beziehungsweise über zwei Nicht-180°-Prozesse ablaufenden 180°-Schaltvorgänge zu Gunsten ersterer geändert.

6.3.2 PMN-PT

Um weitere Informationen über ferroelektrisch-ferroelastisches Schaltverhalten unter externen Einflüssen zu erhalten, werden zusätzlich zu den Keramiken auch Einkristalle untersucht. Zum Einen sinkt in Einkristallen mit dem Fehlen der Korngrenzen der Beitrag der Wechselwirkung zwischen Domänenwänden und der internen Defektstruktur. Zum Anderen kann man durch die Wahl der Richtung des Kristallsystems ganz gezielt bestimmte Schaltvorgänge untersuchen. Die vorliegenden PMN-PT-Einkristalle sind in $\langle 100 \rangle$ -Richtung geschnitten. Folglich führt eine elektrische Anregung in $[001]$ -Richtung im tetragonalen Material dazu, dass sich ein Großteil der Einheitszellen mit ihrer polaren Achse in Feldrichtung orientiert. Dabei finden je nach ursprünglicher Ausrichtung 180°- und Nicht-180°-Schaltprozesse statt. Im rhomboedrischen Material, in dem die polaren Achsen entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtung zeigen, können sich die Einheitszellen unter einer elektrischen Anregung in $[001]$ -Richtung mit ihrer polaren Achse der Feldrichtung nur annähern. Deshalb beträgt die remanente Polarisation im vollständig gepolten rhomboedrischen Material nur 79 % der des tetragonalen Materials.

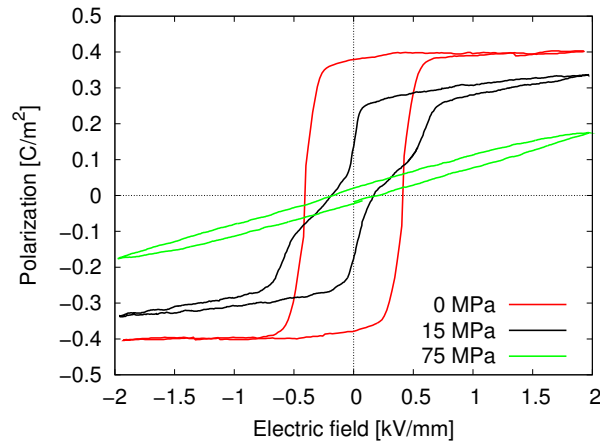


Abbildung 6.19: Polarisationshysterese für tetragonales PMN-PT bei Raumtemperatur für verschiedene konstante uniaxiale und radiale Druckspannungen

Die konstante uniaxiale Druckspannung beeinflusst das Materialverhalten des tetragonalen PMN-PT sowohl intrinsisch als auch extrinsisch. Man beobachtet, dass das Koerzitivfeld bereits unter minimaler uniaxialer Druckspannung um $0,2 \text{ kV mm}^{-1}$ sinkt. Die remanente Polarisierung sinkt im gleichen Bereich nur wenig von $0,03 \text{ C m}^{-2}$, fällt dann aber für Druckspannungen zwischen 10 MPa und 20 MPa steil ab. Beginnend bei einer gepolten Probe unter maximalem Feld verstärken sich der von der uniaxialen Druckspannung hervorgerufene, intrinsische, inverse piezoelektrische Effekt und die intrinsische Dielektrizität, wenn das Feld abgesenkt wird. Dies führt zu der beobachteten Verringerung der remanenten Polarisierung. Gleichzeitig begünstigt die uniaxiale Druckspannung Nicht- 180° -Schalten in die Ebene senkrecht zur Polungsrichtung, was in der starken Abnahme des Koerzitivfelds und ebenfalls in einer Verringerung der remanenten Polarisierung resultiert. Sinkt das anregende Feld nun weiter, so behindert die uniaxiale Druckspannung den Umpolungsprozess. In Abbildung 6.19 kann man sehen, dass durch die zwei aufeinanderfolgenden Nicht- 180° -Prozesse, von denen der eine begünstigt und der andere erschwert ist, eine Art Doppelhysterese entsteht.

Erhöht man die konstante uniaxiale Druckspannung, werden Schaltprozesse soweit unterdrückt, dass es nicht mehr möglich ist eine vollständig ausgeprägte Hysterese zu erzeugen. In einem Einkristall, in dem die lokale Spannungsverteilung nicht so breit ist wie in einer polykristallinen Keramik, findet dies in einem engen Spannungsbereich statt, der für das tetragonale PMN-PT zwischen 10 MPa und 20 MPa liegt.

Interessanterweise zeigt auch das Verhalten des rhomboedrigen Materials einen Einfluss der konstanten uniaxialen Druckspannung, obwohl für diese Belastung aus rein kristallographischer Sicht keine ferroelastischen Domänenwände zugänglich sind, da alle acht möglichen Orientierungen der Spontanpolarisation die gleiche auf die Polungsrichtung projizierte Dehnung aufweisen. Aber auch ohne den extrinsischen Einfluss kann die uniaxiale Druckspannung das Materialverhalten intrinsisch beeinflussen. Wie im tetragonalen System verstärkt die uniaxiale Druckspannung die Wirkung des anregenden elektrischen Feldes, wenn dieses beginnend bei einer gepolten Probe unter maximalem Feld abgesenkt wird. Dies führt zu einem Abfall in der remanenten Polarisierung und im Koerzitivfeld.

Außerdem ist es bekannt, dass in PMN-PT-Einkristallen mit rhomboedrischer Kristallstruktur unter elektrischer beziehungsweise mechanischer $[001]$ -Belastung eine Phasenumwandlung hin zu einer tetragonalen beziehungsweise orthorhombischen Phase stattfindet [179]. Zwar

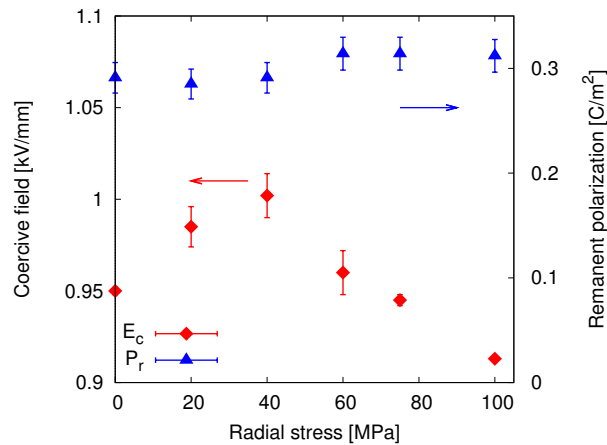


Abbildung 6.20: Kenngrößen der ferroelektrischen Polarisationshysterese unter konstanter radialer Druckspannung aus [180]

sind bei Raumtemperatur die hier verwendeten elektrischen Felder zu klein, um den Phasenübergang zu induzieren, aber die Phasenübergangsspannung liegt bei Raumtemperatur und in Abwesenheit zusätzlicher Felder bei ungefähr 20 MPa, so dass sie durchaus im Experiment erreicht werden kann. Des Weiteren ist nicht auszuschließen, dass geringe Abweichungen in der Schnittausrichtung der Kristalle oder Inhomogenitäten im Material doch zu einer Vorzugsorientierung führen.

In jedem Fall liegt mit der rhomboedrischen Einkristallprobe jedoch ein mehrdomäniges System vor vergleichbar mit der PZT-Keramik. Darum ist auch die Abhängigkeit der remanenten Polarisierung und der Koerzitivfeldstärke von der konstanten uniaxialen Druckspannung im rhomboedrischen Material zumindest qualitativ mit der in den PZT-Keramiken vergleichbar.

Unter konstanter radialer Druckspannung nimmt das Koerzitivfeld auf Grund der in Polungsrichtung erhöhten, intrinsischen Gitterdehnung zu. Im rhomboedrischen Material wird dieser Effekt möglicherweise noch durch einen Phasenübergang hin zur tetragonalen Kristallstruktur verstärkt, so dass das Koerzitivfeld um 250 % anstatt wie im tetragonalen Material nur um 150 % zunimmt. Ebenfalls auf Grund des intrinsischen Effektes steigt anfangs auch die remanente Polarisierung unter radialer Druckspannung. Für höhere Druckspannungen werden aber Schaltprozesse zunehmend unterdrückt und die remanente Polarisierung sinkt deutlich unter ihren Startwert. Dieser Effekt ist im tetragonalen Material stärker zu beobachten, da hier ein Teil Schaltprozesse direkt unterdrückt wird, während im rhomboedrischen Material der Einfluss indirekt über den intrinsischen Effekt wirkt.

Daraus folgt, dass im rhomboedrischen PMN-PT der Bereich zwischen 75 MPa und 100 MPa und im tetragonalen PMN-PT der Bereich zwischen 50 MPa und 75 MPa für technische Anwendungen besonders interessant ist. Hier ist das Koerzitivfeld bereits deutlich erhöht und die remanente Polarisierung maximal.

Im Vergleich zu dem Verhalten der PMN-PT Einkristalle findet sich zwar in der weichdotierten PZT-Keramik ebenfalls ein anfangs mit steigender, radialer Druckspannung zunehmendes Koerzitivfeld (Abb. 6.20). Dieses erreicht jedoch für 40 MPa ein Maximum und sinkt für eine weitere Erhöhung der Druckspannung unter den Startwert. Die remanente Polarisierung bleibt vergleichsweise konstant. Da das Verhalten der Einkristalle großteils auf den intrinsischen Ein-

fluss der Druckspannung zurückgeführt werden kann, ist anzunehmen, dass in der Keramik der Einfluss der Druckspannung auf das extrinsische Materialverhalten dominiert.

6.3.3 PNZST

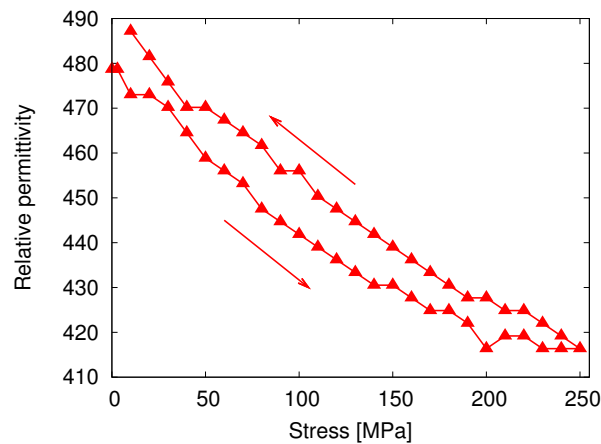


Abbildung 6.21: Relative Permittivität des PNZST-Materials in Polungsrichtung als Funktion der anregenden, uniaxialen Druckspannung

Zusätzlich zu dem bisher diskutierten Einfluss auf das ferroelektrisch-ferroelastische Schaltverhalten analysiert dieser Abschnitt den Einfluss einer konstanten uniaxialen oder radialen Druckspannung auf den feldinduzierten Phasenübergang in PNZST. Da die uniaxiale Belastung entgegen der elektrischen Anregung wirkt, sind höhere Feldstärken nötig, um den Phasenübergang zu induzieren (Abb. 4.49 und 4.50). Demnach würde man zunächst intuitiv vermuten eine radiale Belastung verschiebt den Phasenübergang zu niedrigeren Feldern. Beobachtet wird jedoch ebenfalls eine Verschiebung zu höheren Feldstärken. Zwar ist die Verschiebungsrate kleiner, aber dafür sinkt die remanente Polarisation stärker. Dies deutet darauf hin, dass der Phasenübergang in Teilbereichen gar nicht mehr stattfindet. Abbildung 6.21 zeigt, dass die Druckspannung

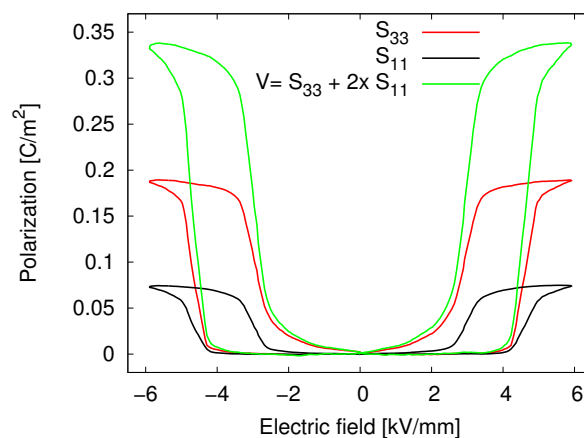


Abbildung 6.22: Uniaxiale Dehnung in Polungsrichtung und radiale Dehnung senkrecht zur Polungsrichtung sowie die errechnete Volumendehnung als Funktion der anregenden Feldstärke

keinen zusätzlichen Phasenübergang hervorruft (vgl. Abschnitt 6.3.1), wie dies beispielsweise in PMN-PT der Fall ist [179]. Es verbleiben zwei Erklärungen für den teilweise unterdrückten Phasenübergang in PNZST unter radialer Druckspannung, deren Effekt sich wahrscheinlich überlagert.

Zum Einen kann der hydrostatische Anteil der Druckspannung die Phasenumwandlung, die mit einer Volumenänderung einher geht, beeinflussen. Abbildung 6.22 zeigt die Volumendehnung als Funktion des anregenden Feldes. Man kann erkennen, dass die Umwandlung von der antiferroelektrischen in die ferroelektrische Phase von einer ausgeprägten Volumenvergrößerung begleitet wird. Und da für gleich große Druckspannungen der hydrostatische Anteil bei der radialen Belastung doppelt so hoch ist wie bei der uniaxialen Belastung, wird der Phasenübergang unter radialer Belastung bei niedrigeren Druckspannungen unterdrückt.

Zum Anderen kommt es ähnlich wie im ferroelektrischen Material auch im antiferroelektrischen Material unter einer konstanten Druckspannung zu einem Einfluss auf das antiferroelektrisch-ferroelastische Schaltverhalten. Die antiferroelektrische Phase liegt in einer orthorhombischen Kristallstruktur vor mit sechs möglichen Richtungen für die spontane Dehnung der Einheitszelle [181]. Unter dem Einfluss einer uniaxialen Spannung werden durch ferroelastische Schaltprozesse die zwei Richtungen senkrecht zu der Belastungsrichtung bevorzugt. Dies sind im in Abbildung 6.23 dargestellten Koordinatensystem die $[110]$ -, die $[\bar{1}\bar{1}0]$ -, die $[\bar{1}10]$ - und die $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Unter radialer Belastung werden dagegen die anderen vier Richtungen bevorzugt. Findet nun unter der Anregung durch das elektrische Feld die Umwandlung in die rhomboedrische, ferroelektrische Phase statt, wird die Spontanpolarisation in der uniaxial belasteten Probe um $\sim 35^\circ$ in Richtung des elektrischen Feldes reorientiert. In der radial belasteten Probe dagegen muss sich die Spontanpolarisation um die rhomboedrische, ferroelektrische Phase zu erreichen von der Richtung des elektrischen Feldes entfernen (Abb. 6.23). Auch dies führt dazu, dass der Phasenübergang unter radialer Druckspannung zumindest in Teilbereichen der Probe nicht mehr stattfindet.

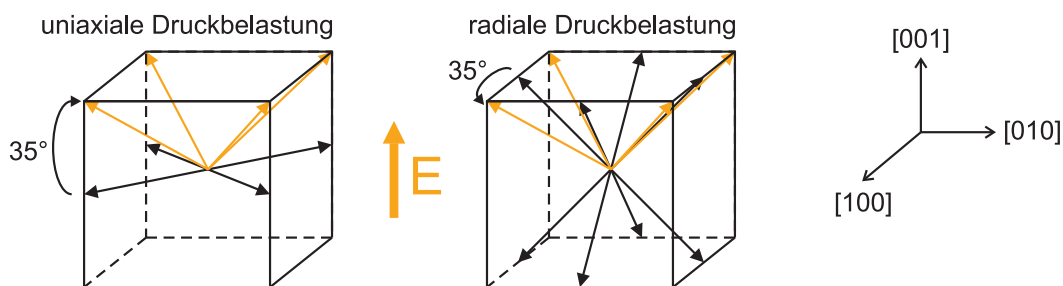


Abbildung 6.23: Schematische Darstellung der ferroelastischen Deformation der antiferroelektrischen, orthorhombischen Phase (schwarz) unter uniaxialer und radialer Druckspannung; Die schwarzen Pfeile zeigen die bevorzugten Richtungen der spontanen Dehnung; Dargestellt außerdem die Rotation, die jeweils bei dem Übergang in die ferroelektrischen, rhomboedrischen Phase (gelb) stattfindet



7 Abschließende Diskussion und Ausblick

Beschäftigt man sich mit dem Schaltverhalten ferroelektrisch-ferroelastischer Materialien, so muss als erstes festgehalten werden, dass nicht, wie oft in der Literatur dargestellt, das gesamte, nichtlineare Materialverhalten von Schaltprozessen herrührt. Es existiert auch ein nichtlinearer, irreversibler Beitrag der Gitterdehnung zum Materialverhalten. Eine mögliche Erklärung hierfür sind in nicht-schaltenden Körnern herrschende, von den schaltenden Körnern hervorgerufene Zugspannungen, die elastische Verformung und eine Phasenumwandlung von im Material befindlichen Nanodomänen erzeugen. Dieser nichtlineare Beitrag der Gitterdehnung kann sich jedoch nur in Form eines Skalierungsfaktors auf das nichtlineare Materialverhalten auswirken, da dieses in seiner Form vollständig durch Schaltprozesse beschrieben werden kann. Dabei ist der Anteil an zusätzlichen Beiträgen für elektrische und mechanische Anregung gleich groß. Das lässt vermuten, dass die angesprochene Phasenumwandlung, die bisher nur unter elektrischer Anregung nachgewiesen werden konnte, auch unter mechanischer Anregung stattfindet. Um diese Vermutung zu überprüfen, ist eine vollständige Texturanalyse unter mechanischer Anregung für alle möglichen Winkel zwischen der Belastungsrichtung und dem Streuvektor nötig.

Im Vergleich von ferroelektrischem und ferroelastischem Schaltverhalten fällt auf, dass ferroelastisch in der weichdotierten, polykristallinen Keramik nahezu alle unter einer uniaxialen Druckspannung denkbaren Schaltprozesse ablaufen, während ferroelektrisch nur etwa 30 % der denkbaren Schaltvorgänge stattfinden. Dafür ist die ferroelektrisch erzeugte Domänenwandkonfiguration zeitlich stabil, die ferroelastisch erzeugte Domänenorientationsdichte hingegen nimmt innerhalb von zwei Monaten von 0,1 *mrd* wieder auf 0,5 *mrd* zu. Ein Grund dafür ist die Wechselwirkung zwischen den Domänenwänden und der Defektstruktur des Materials. Es konnte gezeigt werden, dass diese für durch ein anregendes elektrisches Feld bewegte, ferroelektrische Domänenwände deutlich stärker ist als für ferroelastische. Dabei legt eine Betrachtung der Rückschaltprozesse nahe, dass dies vor allem für eine Belastung oberhalb der Koerzitivspannung gilt. Eine Kombination aus elektrischer und mechanischer Anregung führt im Vergleich zur reinen mechanischen Belastung dazu, dass ferroelastisches Schalten im Material begünstigt ist. Diese zunächst der Intuition widersprechende Tatsache lässt sich über eine zusätzlich verringerte Wechselwirkung zwischen ferroelastischen Domänenwänden und der Defektstruktur auf Grund einer Änderung der 180°-Domänenwandkonfiguration erklären.

Allgemein ergibt sich, dass mehr als die Hälfte der elektrisch dissipierten Energie für 180°-Prozesse aufgewendet wird und dass 180°-Prozesse im Vergleich zu Nicht-180°-Prozesse in einem sehr breiten Feldstärkenbereich stattfinden. Außerdem kann gezeigt werden, dass sich 180°-Schalten unter rein elektrischer Anregung in der Keramik zu 83 % aus zwei Nicht-180°-Prozessen zusammengesetzt.

Eine zusätzliche, konstante Druckspannung verringert den Nicht-180°-Anteil. 180°-Schalten wird von der konstanten Druckspannung nur wenig behindert, so dass die vergleichsweise hohe Anzahl an 180°-Prozessen zu einem stark aufgeweiteten Koerzitivfeld führt. Wichtig ist zudem die Feststellung, dass eine mechanische Vorbelastung, die während der elektrischen Anregung bereits nicht mehr wirkt, trotzdem das Materialverhalten auch über die erste Polung hinaus beeinflusst. Außer der Vergrößerung des Feldbereichs, in dem Schaltvorgänge stattfinden, ist

die Änderung der Koerzitivfeldstärke unter einer zusätzlichen, konstanten Druckspannung und einer erhöhten Temperatur eindeutig von der Temperaturänderung dominiert. Die Änderung der remanenten Polarisierung dagegen wird von der Druckspannung dominiert. Betrachtet man ausschließlich eine Erhöhung der Temperatur, so sinkt die remanente Polarisierung mit einem Potenzgesetz, wie von der Landau-Theorie vorhergesagt. Auch die spontane Dehnung fällt in vergleichbarem Maße ab. Die remanente Dehnung dagegen sinkt linear. Sie wird von zwei entgegengesetzt wirkenden Mechanismen beeinflusst, die beide mit der spontanen Dehnung skalieren. Dominant ist dabei die verringerte Auswirkung eines Schaltprozesses auf Grund der verringerten spontanen Dehnung. Auch die aus der mechanischen Anregung resultierende remanente Dehnung sinkt linear mit steigender Temperatur. Das Verhältnis von ferroelektrisch hervorgerufenen und ferroelastisch hervorgerufenen Nicht-180°-Prozessen bleibt mit Änderung der Temperatur konstant. Interessanterweise führt eine mechanische Belastung bei erhöhter Temperatur nicht zu einer größeren, zeitlichen Stabilität der ferroelastisch erzeugten Domänenwandkonfiguration. Offensichtlich sind die ferroelastischen Wechselwirkungen mit der Defektstruktur kaum von der Temperatur abhängig. Dagegen führt eine steigende Temperatur im elektrischen Fall zu einem größeren Rückschaltanteil. Interessant wäre es den Rückschaltanteil für ein Material zu bestimmen, in dem man die spontane Dehnung auch unabhängig von der Temperatur beeinflussen kann, wie das beispielsweise für lanthan-dotiertes Bismutferrit-Bleitanat möglich ist [182].

Wie erwartet zeigt sich hinsichtlich der Dotierung eine kleinere Domänenwandbeweglichkeit und eine stabilere Domänenkonfiguration in dem hartdotierten Material. Die Domänenwanddichte hingegen ist vergleichbar. Die Stabilisierung der Domänenkonfiguration ist dabei an der Oberfläche der hartdotierten Probe ausgeprägter als im Inneren. Als primäre Ursache sind Defektdipole am wahrscheinlichsten. Die Temperaturabhängigkeit ist unabhängig von der Dotierung und resultiert vielmehr aus den grundlegenden Materialeigenschaften.

Eine interessante Entdeckung kann auf der Suche nach der Dynamik der Domänenkonfigurationsänderungen gemacht werden. Ein makroskopisches Phasenfeldmodell, das eigentlich keine Domänenwandbewegung beinhaltet, weist trotzdem die typische Dynamik eines von Domänenwandbewegung dominierten Systems auf. Damit beschreibt es jedoch das Materialverhalten nicht, das zumindest im beobachteten Frequenzbereich von der Entstehung neuer Domänen geprägt ist. Das Koerzitivfeld steigt für höhere Frequenzen. Die Koerzitivspannung dagegen scheint mit einer Erhöhung der Frequenz zu sinken. Um hier definitive Aussagen machen zu können, wäre eine Versuchsanordnung nötig, die mechanisch einen größeren Frequenzbereich zulässt.

Während sich für die Keramik ein Großteil des Materialverhaltens unter externen Einflüssen durch Schaltprozesse und Domänenkonfigurationsänderungen erklären lässt, zeigt sich in den PMN-PT-Einkristallen, wie wichtig der intrinsische, auf die geänderte Gitterdehnung zurückzuführende Einfluss ist. Dabei führt eine radiale Druckspannung von 75 MPa zu optimalen Materialeigenschaften, nämlich zu einem um 250 % im rhomboedrischen Material beziehungsweise um 150 % im tetragonalen Material erhöhten Koerzitivfeld und einer maximalen remanenten Polarisierung. Dabei ist zu beachten, dass es bei dieser Spannung im rhomboedrischen Material bereits zu einem Phasenübergang zur tetragonalen oder orthorhombischen Phase kommen kann.

Außer dem Einfluss einer Druckspannung auf das ferroelektrisch-ferroelastische Schaltverhalten und das intrinsische Materialverhalten wird auch der Einfluss einer uniaxialen beziehungsweise radialen Druckspannung auf den feldinduzierten, antiferroelektrisch-ferroelektrischen Phasenübergang in PNZST untersucht. Dabei zeigt sich, dass eine uniaxiale Druckspannung

den Phasenübergang wie erwartet zu höheren Feldern schiebt. Eine radiale Druckspannung hat aber nicht den gegenteiligen Effekt, sondern unterdrückt den Phasenübergang in Teilbereichen. Dies lässt sich über die mit dem Phasenübergang verbundene Volumenausdehnung und den hydrostatischen Anteil der Druckspannung erklären, aber auch mit antiferroelektrisch-ferroelastischem Schalten.

Schlussendlich haben sowohl mechanische Belastungen als auch Temperaturänderungen einen deutlich erkennbaren Einfluss nicht nur auf das ferroelektrisch-ferroelastische Schaltverhalten, sondern auch auf das Materialverhalten im Allgemeinen, beispielsweise auf im System stattfindende Phasenübergänge, und müssen dementsprechend bei Verwendung ferroelektrisch-ferroelastischer Materialien berücksichtigt werden.



Literaturverzeichnis

- [1] FUJISAKI, Y.: Current Status of Nonvolatile Semiconductor Memory Technology. In: *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 49 (2010), Nr. 10, S. 100001
- [2] SPALDIN, N. A. ; FIEBIG, M.: The renaissance of magnetoelectric multiferroics. In: *SCIENCE* 309 (2005), Nr. 5733, S. 391 – 392
- [3] HÄRTLING, G. H.: Ferroelectric ceramics: History and technology. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 82 (1999), Nr. 4, S. 797 – 818
- [4] SONIN, A. S. ; STRUKOW, B. A.: *Mathematik und Physik*. Bd. 140: *Einführung in die Ferroelektrizität*. 1. deutsche Ausgabe. Berlin : Akademie-Verlag, 1974
- [5] NYE, J. F.: *Physical properties of crystals: Their representation by tensors and matrices*. Repr. with corrections and new material [d. Ausg. New York, 1957]. Oxford : Clarendon Press, 1985 (Oxford science publications)
- [6] KOPITZKI, K. ; HERZOG, P.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 5., durchges. Aufl. Stuttgart : Teubner, 2004 (Lehrbuch Physik)
- [7] WANG, H. ; ZHANG, Q. M. ; CROSS, L. E.: A high-sensitivity, phasesensitiv d_{33} meter for complex piezoelectric constant measurement. In: *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 2 - LETTERS* 32 (1993), Nr. 9 A, S. L 1281 – L 1283
- [8] ZHANG, Q. M. ; ZHAO, J. Z. ; UCHINO, K. ; ZHENG, J. H.: Change of the weak-field properties of $\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ piezoceramics with compressive uniaxial stresses and its links to the effect of dopants on the stability of the polarizations in the materials. In: *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH* 12 (1997), Nr. 1, S. 226 – 234
- [9] KAMLAH, M.: Ferroelectric and ferroelastic piezoceramics: Modeling of electromechanical hysteresis phenomena. In: *CONTINUUM MECHANICS AND THERMODYNAMICS* 13 (2001), Nr. 4, S. 219 – 268
- [10] BAUTSCH, H. J. ; BOHM, J. ; KLEBER, W.: *Einführung in die Kristallographie*. 18., stark bearb. A. München : Oldenbourg, 1998
- [11] LINES, M. E. ; GLASS, A. M.: *Principles and applications of ferroelectrics and related materials*. New Ed (1. Februar 2001). Oxford : Clarendon Press, 2001 (Oxford classic texts in the physical sciences)
- [12] JAFFE, B. ; COOK, W. R. ; JAFFE, H.: *Piezoelectric ceramics*. Reprint (Dezember 1989). Techbooks, 1989
- [13] SCHÄUFELE, A. B.: *Ferroelastische Eigenschaften von Blei-Zirkon-Titanat-Keramiken*. 1. Auflage. Düsseldorf : VDI Verlag GmbH, 1996 (Reihe 5: Grund- und Werkstoffe)

-
- [14] BERLINCOURT, D. ; JAFFE, B. ; KRÜGER, H. H. A.: Stability of phases in modified lead zirconate with variation in pressure, electric field, temperature and composition. In: *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS* 25 (1964), Nr. 7, S. 659 – 674
- [15] ZEUCH, D. H. ; MONTGOMERY, S. T. ; HOLCOMB, D. J.: Uniaxial compression experiments on lead zirconate titanate 95/5-2Nb ceramic: Evidence for an orientation-dependent, maximum compressive stress criterion for onset of the ferroelectric to antiferroelectric polymorphic transformation. In: *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH* 15 (2000), Nr. 3, S. 689 – 703
- [16] LOGE, R. E. ; SUO, Z.: Nonequilibrium thermodynamics of ferroelectric domain evolution. In: *ACTA MATERIALIA* 44 (1996), Nr. 8, S. 3429 – 3438
- [17] BERLINCOURT, D.: Piezoelectric ceramics: Characteristics and applications. In: *JOURNAL OF THE ACOUSTICAL SOCIETY OF AMERICA* 70 (1981), Nr. 6, S. 1586 – 1595
- [18] BERLINCOURT, D. ; KRÜGER, H. H. A.: Domain processes in lead titanate zirconate and barium titanate ceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 30 (1959), Nr. 11, S. 1804 – 1810
- [19] KAMEL, T. M. ; WITH, G. de: Double-peak switching current in soft ferroelectric lead zirconate titanate. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 102 (2007), Nr. 4, S. 044118
- [20] FAN, J. ; STOLL, W. A. ; LYNCH, C. S.: Nonlinear constitutive behavior of soft and hard PZT: Experiments and modeling. In: *ACTA MATERIALIA* 47 (1999), Nr. 17, S. 4415 – 4425
- [21] LYNCH, C. S.: The effect of uniaxial stress on the electro-mechanical response of 8/65/35 PLZT. In: *ACTA MATERIALIA* 44 (1996), Nr. 10, S. 4137 – 4148
- [22] CALDERON-MORENO, J. M. ; GUIU, F. ; MEREDITH, M. ; REECE, M. J. ; ALFORD, N. M. ; PENN, S. J.: Anisotropic and cyclic mechanical properties of piezoelectric: Compression testing. In: *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY* 19 (1999), Nr. 6 - 7, S. 1321 – 1324
- [23] GUYOMAR, D. ; HAJJAJI, A. ; SEBALD, G. ; YUSE, K.: Stress/electrical scaling in ferroelectrics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 105 (2009), Nr. 12, S. 124103
- [24] WANG, Y. U.: Field-induced inter-ferroelectric phase transformations and domain mechanisms in high-strain piezoelectric materials: Insights from phase field modeling and simulation. In: *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 44 (2009), Nr. 19, S. 5225 – 5234
- [25] PAN, W. Y. ; ZHANG, Q. M. ; JIANG, Q. Y. ; CROSS, L. E.: Electric-field induced strain in (Pb,La)(Ti,Zr)O₃ ferroelectric ceramics near the tetragonal-rhombohedral morphotropic phase boundary. In: *FERROELECTRICS* 88 (1988), Nr. 1, S. 1 – 15
- [26] LAMBECK, P. V. ; JONKER, G. H.: The nature of domain stabilization in ferroelectric perovskites. In: *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS* 47 (1986), Nr. 5, S. 453 – 461
- [27] SHUR, V. Y. ; RUMYANTSEV, E. L.: Kinetics of ferroelectric domain structure: Retardation effects. In: *FERROELECTRICS* 191 (1997), Nr. 1 - 4, S. 527 – 541

-
- [28] ROBELS, U. ; ZADON, C. ; ARLT, G.: Linearization of dielectric nonlinearity by internal bias fields. In: *FERROELECTRICS* 133 (1992), Nr. 1 - 4, S. 163 – 168
- [29] CARL, K. ; HÄRDTL, K. H.: Electrical aftereffects in Pb(Ti,Zr)O₃ ceramics. In: *FERROELECTRICS* 17 (1978), Nr. 3 - 4, S. 473 – 486
- [30] ROBELS, U. ; ARLT, G.: Domain-wall clamping in ferroelectrics by orientation of defects. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 73 (1993), Nr. 7, S. 3454 – 3460
- [31] ADLER, T.: *Untersuchung der Polarisationsdynamik in akzeptor-dotierten Piezokeramiken*. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Diss., Mai 2009
- [32] TAKAHASHI, S.: Effects of impurity doping in lead zirconate-titanate ceramics. In: *FERROELECTRICS* 41 (1982), Nr. 1, S. 143 – 156
- [33] FENG, Z. ; REN, X.: Striking similarity of ferroelectric aging effect in tetragonal, orthorhombic and rhombohedral crystal structures. In: *PHYSICAL REVIEW B* 77 (2008), Nr. 13, S. 1134115
- [34] ARLT, G. ; NEUMANN, H.: Internal bias in ferroelectric ceramics: Origin and time-dependence. In: *FERROELECTRICS* 87 (1988), Nr. 1, S. 109 – 120
- [35] REN, X. B.: Large electric-field-induced strain in ferroelectric crystals by point-defect-mediated reversible domain switching. In: *NATURE MATERIALS* 3 (2004), Nr. 2, S. 91 – 94
- [36] LUPASCU, D. C. ; GENENKO, Y. A. ; BALKE, N.: Aging in ferroelectrics. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 89 (2006), Nr. 1, S. 224 – 229
- [37] GENENKO, Y. A. ; LUPASCU, D. C.: Drift of charged defects in local fields as aging mechanism in ferroelectrics. In: *PHYSICAL REVIEW B* 75 (2007), Nr. 18, S. 184107
- [38] MESTRIC, H. ; EICHEL, R. A. ; DINSE, K. P. ; OZAROWSKI, A. ; TOL, J. van ; BRUNEL, L. C.: High-frequency electron paramagnetic resonance investigation of the Fe³⁺ impurity center in polycrystalline PbTiO₃ in its ferroelectric phase. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 96 (2004), Nr. 12, S. 7440 – 7444
- [39] ERHART, P. ; EICHEL, R. A. ; TRÄSKELIN, P. ; ALBE, K.: Association of oxygen vacancies with impurity metal ions in lead titanate. In: *PHYSICAL REVIEW B* 76 (2007), Nr. 17, S. 174116
- [40] BERLINCOURT, D.: Piezoelectric ceramic compositional development. In: *JOURNAL OF THE ACOUSTICAL SOCIETY OF AMERICA* 91 (1992), Nr. 5, S. 3034 – 3040
- [41] ZHANG, X. L. ; CHEN, Z. X. ; CROSS, L. E. ; SCHULZE, W. A.: Dielectric and piezoelectric properties of modified lead titanate zirconate ceramics from 4.2 to 300K. In: *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 18 (1983), Nr. 4, S. 968 – 972
- [42] HALL, D. A.: Review nonlinearity in piezoelectric ceramics. In: *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 36 (2001), Nr. 19, S. 4575 – 4601
- [43] HIPPEL, A. von: Ferroelectricity, domain structure, and phase transitions of barium titanate. In: *REVIEWS OF MODERN PHYSICS* 22 (1950), Nr. 3, S. 221 – 237
-

-
- [44] ZHANG, Q. M. ; PAN, W. Y. ; JANG, S. J. ; CROSS, L. E.: Domain-wall excitations and their contribution to the weak-signal response of doped lead zirconate titanate ceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 64 (1988), Nr. 11, S. 6445 – 6451
- [45] LEWIS, B.: Energy loss processes in ferroelectric ceramics. In: *PROCEEDINGS OF THE PHYSICAL SOCIETY OF LONDON* 73 (1959), Nr. 469, S. 17 – 24
- [46] ARLT, G. ; DEDERICH, H. ; HERBIET, R.: 90-degrees-domain wall relaxation in tetragonally distorted ferroelectric ceramics. In: *FERROELECTRICS* 74 (1987), Nr. 1 - 2, S. 37 – 53
- [47] DAMJANOVIC, D.: Contributions to the piezoelectric effect in ferroelectric single crystals and ceramics. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 88 (2005), Nr. 10, S. 2663 – 2676
- [48] HALL, D. A. ; STEVENSON, P. J.: High field dielectric behaviour of ferroelectric ceramics. In: *FERROELECTRICS* 228 (1999), Nr. 1 - 4, S. 139 – 158
- [49] HALL, D. A.: Rayleigh behaviour and the threshold field in ferroelectric ceramics. In: *FERROELECTRICS* 223 (1999), Nr. 1 - 4, S. 319 – 328
- [50] LI, S. P. ; CAO, W. W. ; CROSS, L. E.: The extrinsic nature of nonlinear behavior observed in lead zirconate titanate ferroelectric ceramic. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 69 (1991), Nr. 10, S. 7219 – 7224
- [51] STRUTT, J. W. Lord Rayleigh R. Lord Rayleigh: Notes on electricity and magnetism: On the behavior of iron and steel under the operation of feeble magnetic forces. In: *PHILOSOPHICAL MAGAZINE* 23 (1887), Nr. 5, S. 225 – 245
- [52] DAMJANOVIC, D.: Logarithmic frequency dependence of the piezoelectric effect due to pinning of ferroelectric-ferroelastic domain walls. In: *PHYSICAL REVIEW B* 55 (1997), Nr. 2, S. R 649 – R 652
- [53] MAYERGOYZ, I. D. ; BERTOTTI, G.: *The science of hysteresis*. 3. Auflage (Oktober 2005). Amsterdam : Elsevier/Acad. Press Inc., 2005 (Elsevier series in electromagnetism)
- [54] DAMJANOVIC, D.: Stress and frequency dependence of the direct piezoelectric effect in ferroelectric ceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 82 (1997), Nr. 4, S. 1788 – 1797
- [55] GARCIA, J. E. ; PEREZ, R. ; OCHOA, D. A. ; ALBAREDA, A. ; LENTE, M. H. ; EIRAS, J. A.: Evaluation of domain wall motion in lead zirconate titanate ceramics by nonlinear response measurements. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 103 (2008), Nr. 5, S. 054108
- [56] GARCIA, J. E. ; PEREZ, R. ; ALBAREDA, A.: Contribution of reversible processes to the non-linear dielectric response in hard lead zirconate titanate ceramics. In: *JOURNAL OF PHYSICS - CONDENSED MATTER* 17 (2005), Nr. 44, S. 7143 – 7150
- [57] MOROZOV, M. ; DAMJANOVIC, D. ; SETTER, N.: The nonlinearity and subswitching hysteresis in hard and soft PZT. In: *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY* 25 (2005), Nr. 12, S. 2483 – 2486

-
- [58] CAO, H. C. ; EVANS, A. G.: Nonlinear deformation of ferroelectric ceramics. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 76 (1993), Nr. 4, S. 890 – 896
- [59] GERTHSEN, P ; HÄRDTL, K. H. ; SCHMIDT, N. A.: Correlation of mechanical and electrical losses in ferroelectric ceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 51 (1980), Nr. 2, S. 1131 – 1134
- [60] ZHANG, Q. M. ; WANG, H. ; KIM, N. ; CROSS, L. E.: Direct evaluation of domain-wall and intrinsic contributions to the dielectric and piezoelectric response and their temperature-dependence on lead-zirconate-titanate ceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 75 (1994), Nr. 1, S. 454 – 459
- [61] DAMJANOVIC, D. ; DEMARTIN, M.: Contribution of the irreversible displacement of domain walls to the piezoelectric effect in barium titanate and lead zirconate titanate ceramics. In: *JOURNAL OF PHYSICS - CONDENSED MATTER* 9 (1997), Nr. 23, S. 4943 – 4953
- [62] XU, F. ; TROLIER-MCKINSTRY, S. ; REN, W. ; XU, B. M. ; XIE, Z. L. ; HEMKER, K. J.: Domain wall motion and its contribution to the dielectric and piezoelectric properties of lead zirconate titanate films. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 89 (2001), Nr. 2, S. 1336 – 1348
- [63] TROLIER-MCKINSTRY, S. ; GHARB, N. B. ; DAMJANOVIC, D.: Piezoelectric nonlinearity due to motion of 180-degrees domain walls in ferroelectric materials at subcoercive fields: A dynamic poling model. In: *APPLIED PHYSICS LETTERS* 88 (2006), Nr. 20, S. 202901
- [64] PREISACH, F.: Über die magnetische Nachwirkung. In: *ZEITSCHRIFT FUER PHYSIK A* 94 (1935), Nr. 5 - 6, S. 277 – 302
- [65] HALL, D. A. ; BEN-OMRAN, M. M. ; STEVENSON, P. J.: Field and temperature dependence of dielectric properties in BaTiO₃-based piezoceramics. In: *JOURNAL OF PHYSICS - CONDENSED MATTER* 10 (1998), Nr. 2, S. 461 – 476
- [66] KRÜGER, G.: Domain wall motion concept to describe ferroelectric rhombohedral PLZT ceramics. In: *FERROELECTRICS* 11 (1976), Nr. 3 - 4, S. 417 – 422
- [67] LI, F. X. ; FANG, D. N.: Simulations of domain switching in ferroelectrics by a three-dimensional finite element model. In: *MECHANICS OF MATERIALS* 36 (2004), Nr. 10, S. 959 – 973
- [68] HWANG, S. C. ; ARLT, G.: Switching in ferroelectric polycrystals. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 87 (2000), Nr. 2, S. 869 – 875
- [69] LI, S. P. ; BHALLA, A. S. ; NEWNHAM, R. E. ; CROSS, L. E. ; HUANG, C. Y.: 90-degrees domain reversal in Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ ceramics. In: *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 29 (1994), Nr. 5, S. 1290 – 1294
- [70] JONES, J. L. ; SLAMOVICH, E. B. ; BOWMAN, K. J.: Domain texture distributions in tetragonal lead zirconate titanate by x-ray and neutron diffraction. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 97 (2005), Nr. 3, S. 034113
- [71] JONES, J. L. ; KOUNGA, A. B. ; AULBACH, E. ; GRANZOW, T.: Domain switching during electro-mechanical poling in lead zirconate titanate ceramics. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 91 (2008), Nr. 5, S. 1586 – 1590
-

-
- [72] ACHUTHAN, A. ; SUN, C. T.: Domain switching in ferroelectric ceramic materials under combined loads. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 97 (2005), Nr. 11, S. 114103
- [73] ARLT, G.: A model for switching and hysteresis in ferroelectric ceramics. In: *INTEGRATED FERROELECTRICS* 16 (1997), Nr. 1 - 4, S. 229 – 236
- [74] MERZ, W. J.: Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals. In: *PHYSICAL REVIEW* 95 (1954), Nr. 3, S. 690 – 698
- [75] MERZ, W. J.: Switching time in ferroelectric BaTiO₃ and its dependence on crystal thickness. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 27 (1956), Nr. 8, S. 938 – 943
- [76] SHUR, V. Y. ; RUMYANTSEV, E. L. ; MAKAROV, S.: Kinetics of phase transformations in real finite systems: Application to switching in ferroelectrics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 84 (1998), Nr. 1, S. 445 – 451
- [77] ISHIBASHI, Y. ; TAKAGI, Y.: Ferroelectric domain switching. In: *JOURNAL OF THE PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN* 31 (1971), Nr. 2, S. 506 – 510
- [78] PULVARI, C. F. ; KÜBLER, W.: Phenomenological theory of polarization reversal in BaTiO₃ single crystals. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 29 (1958), Nr. 9, S. 1315 – 1321
- [79] CHEN, P. J. ; PEERCY, P. S.: One dimensional dynamic electro-mechanical constitutive relations of ferroelectric materials. In: *ACTA MECHANICA* 31 (1979), Nr. 3 - 4, S. 231 – 241
- [80] CHEN, P. J. ; MONTGOMERY, S. T.: A macroscopic theory for the existence of the hysteresis and butterfly loops in ferroelectricity. In: *FERROELECTRICS* 23 (1980), Nr. 3 - 4, S. 199 – 207
- [81] CHEN, P. J. ; TUCKER, T. J.: Determination of the polar equilibrium properties of the ferroelectric ceramic PZT 65-35. In: *ACTA MECHANICA* 38 (1981), Nr. 3 - 4, S. 209 – 218
- [82] BASSIOUNY, E. ; GHALEB, A. F. ; MAUGIN, G. A.: Thermodynamical formulation for coupled electromechanical hysteresis effects: 1. Basic equations. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE* 26 (1988), Nr. 12, S. 1279 – 1295
- [83] BASSIOUNY, E. ; GHALEB, A. F. ; MAUGIN, G. A.: Thermodynamical formulation for coupled electromechanical hysteresis effects: 2. Poling of ceramics. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE* 26 (1988), Nr. 12, S. 1297 – 1306
- [84] BASSIOUNY, E. ; MAUGIN, G. A.: Thermodynamical formulation for coupled electromechanical hysteresis effects: 3. Parameter-identification. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE* 27 (1989), Nr. 8, S. 975 – 987
- [85] BASSIOUNY, E. ; MAUGIN, G. A.: Thermodynamical formulation for coupled electromechanical hysteresis effects: 4. Combined electromechanical loading. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE* 27 (1989), Nr. 8, S. 989 – 1000
- [86] KAMLAH, M. ; TSAKMAKIS, C.: Phenomenological modeling of the non-linear electromechanical coupling in ferroelectrics. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF SOLIDS AND STRUCTURES* 36 (1999), Nr. 5, S. 669 – 695

-
- [87] KAMLAH, M. ; BÖHLE, U.: Finite element analysis of piezoceramic components taking into account ferroelectric hysteresis behavior. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF SOLIDS AND STRUCTURES* 38 (2001), Nr. 4, S. 605 – 633
- [88] COCKS, A. C. F. ; McMEEKING, R. M.: A phenomenological constitutive law for the behaviour of ferroelectric ceramics. In: *FERROELECTRICS* 228 (1999), Nr. 1 - 4, S. 219 – 228
- [89] KAMLAH, M. ; JIANG, Q.: A constitutive model for ferroelectric PZT ceramics under uniaxial loading. In: *SMART MATERIALS & STRUCTURES* 8 (1999), Nr. 4, S. 441 – 459
- [90] LANDIS, C. M.: Fully coupled, multi-axial, symmetric constitutive laws for polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS* 50 (2002), Nr. 1, S. 127 – 152
- [91] ZHOU, D. Y. ; WANG, Z. G. ; KAMLAH, M.: Experimental investigation of domain switching criterion for soft lead zirconate titanate piezoceramics under coaxial proportional electromechanical loading. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 97 (2005), Nr. 8, S. 084105
- [92] ZHAO, P. ; LI, J.: Orientation dependence on electromechanical coupling behavior of ferroelectrics under compression. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 103 (2008), Nr. 10, S. 104104
- [93] LANDIS, C. M. ; WANG, J. X. ; SHENG, J. S.: Micro-electromechanical determination of the possible remanent strain and polarization states in polycrystalline ferroelectrics and the implications for phenomenological constitutive theories. In: *JOURNAL OF INTELLIGENT MATERIAL SYSTEMS AND STRUCTURES* 15 (2004), Nr. 7, S. 513 – 525
- [94] HWANG, S. C. ; LYNCH, C. S. ; McMEEKING, R. M.: Ferroelectric/ferroelastic interactions and a polarization switching model. In: *ACTA METALLURGICA ET MATERIALIA* 43 (1995), Nr. 5, S. 2073 – 2084
- [95] MICHELITSCH, T. ; KREHER, W. S.: A simple model for the nonlinear material behavior of ferroelectrics. In: *ACTA MATERIALIA* 46 (1998), Nr. 14, S. 5085 – 5094
- [96] CHEN, W. ; LYNCH, C. S.: A micro-electro-mechanical model for polarization switching of ferroelectric materials. In: *ACTA MATERIALIA* 46 (1998), Nr. 15, S. 5303 – 5311
- [97] MAUCK, L. D. ; LYNCH, C. S.: Thermo-electro-mechanical behavior of ferroelectric materials: Part 1. A computational micromechanical model versus experimental results. In: *JOURNAL OF INTELLIGENT MATERIAL SYSTEMS AND STRUCTURES* 14 (2003), Nr. 9, S. 587 – 602
- [98] LU, W. ; FANG, D. N. ; LI, C. Q. ; HWANG, K. C.: Nonlinear electric-mechanical behavior and micromechanics modelling of ferroelectric domain evolution. In: *ACTA MATERIALIA* 47 (1999), Nr. 10, S. 2913 – 2926
- [99] SUN, C. T. ; ACHUTHAN, A.: Domain-switching criteria for ferroelectric materials subjected to electrical and mechanical loads. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 87 (2004), Nr. 3, S. 395 – 400

-
- [100] ZHANG, Z. K. ; FANG, D. N. ; SOH, A. K.: A new criterion for domain-switching in ferroelectric materials. In: *MECHANICS OF MATERIALS* 38 (2006), Nr. 1 - 2, S. 25 – 32
- [101] McMEEKING, R. M. ; HWANG, S. C.: On the potential energy of a piezoelectric inclusion and the criterion for ferroelectric switching. In: *FERROELECTRICS* 200 (1997), Nr. 1 - 4, S. 151 – 173
- [102] KESSLER, H. ; BALKE, H.: On the local and average energy release in polarization switching phenomena. In: *JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS* 49 (2001), Nr. 5, S. 953 – 978
- [103] HWANG, S. C. ; HUBER, J. E. ; McMEEKING, R. M. ; FLECK, N. A.: The simulation of switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 84 (1998), Nr. 3, S. 1530 – 1540
- [104] CHEN, X. ; FANG, D. N. ; HWANG, K. C.: Micromechanics simulation of ferroelectric polarization switching. In: *ACTA MATERIALIA* 45 (1997), Nr. 8, S. 3181 – 3189
- [105] STEINKOPFF, T.: Finite-element modelling of ferroic domain switching in piezoelectric ceramics. In: *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY* 19 (1999), Nr. 6 - 7, S. 1247 – 1249
- [106] AROCKIARAJAN, A. ; MENZEL, A. ; DELIBAS, B. ; SEEMANN, W.: Micromechanical modeling of switching effects in piezoelectric materials: A robust coupled finite element approach. In: *JOURNAL OF INTELLIGENT MATERIAL SYSTEMS AND STRUCTURES* 18 (2007), Nr. 9, S. 983 – 999
- [107] HWANG, S. C. ; McMEEKING, R. M.: A finite element model of ferroelectric polycrystals. In: *FERROELECTRICS* 211 (1998), Nr. 1 - 4, S. 177 – 194
- [108] HWANG, S. C. ; McMEEKING, R. M.: A finite element model of ferroelastic polycrystals. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF SOLIDS AND STRUCTURES* 36 (1999), Nr. 10, S. 1541 – 1556
- [109] HWANG, S. C. ; WASER, R.: Study of electrical and mechanical contribution to switching in ferroelectric/ferroelastic polycrystals. In: *ACTA MATERIALIA* 48 (2000), Nr. 12, S. 3271 – 3282
- [110] HUO, Y. Z. ; JIANG, Q.: Modeling of domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *SMART MATERIALS & STRUCTURES* 6 (1997), Nr. 4, S. 441 – 447
- [111] HUO, Y. Z. ; JIANG, Q.: Modeling of domain switching in ferroelectric ceramics: An example. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF SOLIDS AND STRUCTURES* 35 (1998), Nr. 13, S. 1339 – 1353
- [112] HUBER, J. E. ; FLECK, N. A. ; LANDIS, C. M. ; McMEEKING, R. M.: A constitutive model for ferroelectric polycrystals. In: *JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS* 47 (1999), Nr. 8, S. 1663 – 1697
- [113] HUBER, J. E. ; FLECK, N. A. ; McMEEKING, R. M.: A crystal plasticity model for ferroelectrics. In: *FERROELECTRICS* 228 (1999), Nr. 1 - 4, S. 39 – 52

-
- [114] HUBER, J. E. ; FLECK, N. A.: Multi-axial electrical switching of a ferroelectric: Theory versus experiment. In: *JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS* 49 (2001), Nr. 4, S. 785 – 811
- [115] SHIEH, J. ; HUBER, J. E. ; FLECK, N. A.: An evaluation of switching criteria for ferroelectrics under stress and electric field. In: *ACTA MATERIALIA* 51 (2003), Nr. 20, S. 6123 – 6137
- [116] MÜLLER, R. ; GROSS, D. ; SCHRADER, D. ; XU, B. X.: Phase field simulation of domain structures in ferroelectric materials within the context of inhomogeneity evolution. In: *INTERNATIONAL JOURNAL OF FRACTURE* 147 (2007), Nr. 1 - 4, S. 173 – 180
- [117] SCHRADER, D. ; MÜLLER, R. ; XU, B. X. ; GROSS, D.: Domain evolution in ferroelectric materials: A continuum phase field model and finite element implementation. In: *COMPUTER METHODS IN APPLIED MECHANICS AND ENGINEERING* 196 (2007), Nr. 41 - 44, S. 4365 – 4374
- [118] XU, B. ; SCHRADER, D. ; MÜLLER, R. ; GROSS, D. ; GRANZOW, T. ; RÖDEL, J.: Phase field simulation and experimental investigation of the electro-mechanical behavior of ferroelectrics. In: *ZEITSCHRIFT FÜR ANGEWANDTE MATHEMATIK UND MECHANIK* 90 (2010), Nr. 7 - 8, S. 623 – 632
- [119] PICININ, A. ; LENTE, M. H. ; EIRAS, J. A. ; RINO, J. P.: Theoretical and experimental investigations of polarization switching in ferroelectric materials. In: *PHYSICAL REVIEW B* 69 (2004), Nr. 6, S. 064117
- [120] CAO, Y. ; SHENG, G. ; ZHANG, X. J. ; CHOUDHURY, S. ; LI, Y. L. ; RANDALL, C. A. ; CHEN, L. Q.: Piezoelectric response of single-crystal $\text{PbZr}_{(1-x)}\text{Ti}_{(x)}\text{O}_3$ near morphotropic phase boundary predicted by phase-field simulation. In: *APPLIED PHYSICS LETTERS* 97 (2010), Nr. 25, S. 252904
- [121] SCHRADER, D. ; XU, B. X. ; MÜLLER, R. ; GROSS, D.: On phase field modeling of ferroelectrics: Parameter identification and verification. In: *Proceedings of ASME Conference on Smart Materials, Adaptive Structures and Intelligent Systems* (2008), Nr. SMASIS08-411, S. 1 – 8
- [122] DAVIS, M.: Picturing the elephant: Giant piezoelectric activity and the monoclinic phases of relaxor-ferroelectric single crystals. In: *JOURNAL OF ELECTROCEAMICS* 19 (2007), Nr. 1, S. 23 – 45
- [123] PARK, S. E. ; SHROUT, T. R.: Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 82 (1997), Nr. 4, S. 1804 – 1811
- [124] GRANZOW, T. ; KOUNGA, A. B. ; AULBACH, E. ; RÖDEL, J.: Electromechanical poling of piezoelectrics. In: *APPLIED PHYSICS LETTERS* 88 (2006), Nr. 25, S. 142904
- [125] GUILLON, O. ; THIEBAUD, F. ; DELOBELLE, P. ; PERREUX, D.: Tensile behavior of PZT in short and open-circuit conditions. In: *MATERIALS LETTERS* 58 (2004), Nr. 6, S. 986 – 990
- [126] LI, F. X. ; FANG, D. N.: Effects of electrical boundary conditions and poling approaches on the mechanical depolarization behavior of PZT ceramics. In: *ACTA MATERIALIA* 53 (2005), Nr. 9, S. 2665 – 2673
-

-
- [127] FETT, T. ; MUNZ, D. ; THUN, G.: Young's modulus of soft PZT from partial unloading tests. In: *FERROELECTRICS* 274 (2002), Nr. 1, S. 67 – 81
- [128] ZHOU, D. Y. ; WANG, R. Y. ; KAMLAH, M.: Determination of reversible and irreversible contributions to the polarization and strain response of soft PZT using the partial unloading method. In: *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY* 30 (2010), Nr. 12, S. 2603 – 2615
- [129] STUDER, A. J. ; HAGEN, M. E. ; NOAKES, T. J.: Wombat: The high-intensity powder diffractometer at the OPAL reactor. In: *PHYSICA B - CONDENSED MATTER* 385 - 386 (2006), S. 1013 – 1015
- [130] BRULE, A. ; KIRSTEIN, O.: Residual stress diffractometer KOWARI at the Australian research reactor OPAL: Status of the project. In: *PHYSICA B - CONDENSED MATTER* 385 - 386 (2006), S. 1040 – 1042
- [131] ROGAN, R. C. ; ÜSTÜNDAG, E. ; CLAUSEN, B. ; DAYMOND, M. R.: Texture and strain analysis of the ferroelastic behavior of $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$ by in situ neutron diffraction. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 93 (2003), Nr. 7, S. 4104 – 4111
- [132] JONES, J. L. ; IVERSON, B. J. ; BOWMAN, K. J.: Texture and anisotropy of polycrystalline piezoelectrics. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 90 (2007), Nr. 8, S. 2297 – 2314
- [133] JONES, J. L. ; HOFFMAN, M. ; BOWMAN, K. J.: Saturated domain switching textures and strains in ferroelastic ceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 98 (2005), Nr. 2, S. 024115
- [134] LI, F. X. ; RAJAPAKSE, R. K. N. D.: Analytical saturated domain orientation textures and electromechanical properties of ferroelectric ceramics due to electric/mechanical poling. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 101 (2007), Nr. 5, S. 054110
- [135] JONES, J. L.: The effect of crystal symmetry on the maximum polarization of polycrystalline ferroelectric materials. In: *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B - SOLID STATE MATERIALS FOR ADVANCED TECHNOLOGY* 167 (2010), Nr. 1, S. 6 – 11
- [136] KOUNGA, A. B. ; GRANZOW, T. ; AULBACH, E. ; HINTERSTEIN, M. ; RÖDEL, J.: High-temperature poling of ferroelectrics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 104 (2008), Nr. 2, S. 024116–6
- [137] CHAPLIYA, P. M. ; CARMAN, G. P.: Compression of piezoelectric ceramic at constant electric field: Energy absorption through non-180 degrees domain-wall motion. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 92 (2002), Nr. 3, S. 1504 – 1510
- [138] ZHOU, D. Y. ; KAMLAH, M. ; MUNZ, D.: Effects of bias electric fields on the non-linear ferroelastic behavior of soft lead zirconate titanate piezoceramics. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 88 (2005), Nr. 4, S. 867 – 874
- [139] YE, Z. G.: High-Performance Piezoelectric Single Crystals of Complex Perovskite Solid Solutions. In: *MRS BULLETIN* 34 (2009), Nr. 4, S. 277 – 283

-
- [140] GERSON, R. ; PETERSON, J. M. ; ROTE, D. R.: Dielectric constant of lead titanate zirconate ceramics at high frequency. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 34 (1963), Nr. 11, S. 3242 – 3245
- [141] KERSTEN, O. ; SCHMIDT, G.: Dielectric dispersion in PZT ceramics. In: *FERROELECTRICS* 67 (1986), Nr. 1, S. 191 – 197
- [142] BÖTTGER, U. ; ARLT, G.: Dielectric microwave dispersion in PZT ceramics. In: *FERROELECTRICS* 127 (1992), Nr. 1 - 4, S. 95 – 100
- [143] KITTEL, C.: Domain boundary motion in ferroelectric crystals and the dielectric constant at high frequency. In: *PHYSICAL REVIEW* 83 (1951), Nr. 2, S. 458 – 458
- [144] LI, J. Y. ; ROGAN, R. C. ; ÜSTÜNDAG, E. ; BHATTACHARYA, K.: Domain switching in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *NATURE MATERIALS* 4 (2005), Nr. 10, S. 776 – 781
- [145] JONES, J. L. ; HOFFMAN, M. ; VOGEL, S. C.: Orientation-dependent lattice strains in lead zirconate titanate under mechanical compression by in situ neutron diffraction. 385 (2006), Nr. Part 1 Sp. Iss. SI, S. 548 – 551
- [146] GUO, R. ; CROSS, L. E. ; PARK, S. E. ; NOHEDA, B. ; COX, D. E. ; SHIRANE, G.: Origin of the high piezoelectric response in $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$. In: *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 84 (2000), Nr. 23, S. 5423 – 5426
- [147] BOKOV, A. ; LONG, X. ; YE, Z. G.: Optically isotropic and monoclinic ferroelectric phases in $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ (PZT) single crystals near morphotropic phase boundary. In: *PHYSICAL REVIEW B* 81 (2010), Nr. 17, S. 172103
- [148] BUDIMIR, M. ; DAMJANOVIC, D. ; SETTER, N.: Piezoelectric response and free-energy instability in the perovskite crystals BaTiO_3 , PbTiO_3 , and $\text{Pb}(\text{Zr,Ti})\text{O}_3$. In: *PHYSICAL REVIEW B* 73 (2006), Nr. 17, S. 174106
- [149] BELL, A. J.: Factors influencing the piezoelectric behaviour of PZT and other morphotropic phase boundary ferroelectrics. In: *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 41 (2006), Nr. 1, S. 13 – 25
- [150] JONES, J. L. ; PRAMANICK, A. ; NINO, J. C. ; MOTAHARI, S. M. ; ÜSTÜNDAG, E. ; DAYMOND, M. R. ; OLIVER, E. C.: Time-resolved and orientation-dependent electric-field-induced strains in lead zirconate titanate ceramics. In: *APPLIED PHYSICS LETTERS* 90 (2007), Nr. 17, S. 172909
- [151] PRAMANICK, A. ; DANIELS, J. E. ; JONES, J. L.: Subcoercive cyclic electrical loading of lead zirconate titanate ceramics II: Time-resolved x-ray diffraction. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 92 (2009), Nr. 10, S. 2300 – 2310
- [152] POJPRAPAI, S. ; LUO, Z. ; CLAUSEN, B. ; VOGEL, S. C. ; BROWN, D. W. ; RUSSEL, J. ; HOFFMAN, M.: Dynamic processes of domain switching in lead zirconate titanate under cyclic mechanical loading by in situ neutron diffraction. In: *ACTA MATERIALIA* 58 (2010), Nr. 6, S. 1897 – 1908

-
- [153] HALL, D. A. ; STEUWER, A. ; CHERDHIRUNKORN, B. ; MORI, T. ; WITHERS, P. J.: A high energy synchrotron x-ray study of crystallographic texture and lattice strain in soft lead zirconate titanate ceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 96 (2004), Nr. 8, S. 4245 – 4252
- [154] HALL, D. A. ; STEUWER, A. ; CHERDHIRUNKORN, B. ; WITHERS, P. J. ; MORI, T.: Micromechanics of residual stress and texture development due to poling in polycrystalline ferroelectric ceramics. In: *JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS* 53 (2005), Nr. 2, S. 249 – 260
- [155] HALL, D. A. ; STEUWER, A. ; CHERDHIRUNKORN, B. ; MORI, T. ; WITHERS, P. J.: Analysis of elastic strain and crystallographic texture in poled rhombohedral PZT ceramics. In: *ACTA MATERIALIA* 54 (2006), Nr. 11, S. 3075 – 3083
- [156] SCHÖNAU, K. A. ; SCHMITT, L. A. ; KNAPP, M. ; FUESS, H. ; EICHEL, R. A. ; KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J.: Nanodomain structure of $\text{Pb}[\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x]\text{O}_3$ at its morphotropic phase boundary: Investigations from local to average structure. In: *PHYSICAL REVIEW B* 75 (2007), Nr. 18, S. 184117
- [157] JIN, Y. M. ; WANG, Y. U. ; KHACHATURYAN, A. G. ; LI, J. F. ; VIEHLAND, D.: Adaptive ferroelectric states in systems with low domain wall energy: Tetragonal microdomains. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 94 (2003), Nr. 5, S. 3629 – 3640
- [158] JIN, Y. M. ; WANG, Y. U. ; KHACHATURYAN, A. G. ; LI, J. F. ; VIEHLAND, D.: Conformal miniaturization of domains with low domain-wall energy: Monoclinic ferroelectric states near the morphotropic phase boundaries. In: *PHYSICAL REVIEW LETTERS* 91 (2003), Nr. 19, S. 197601
- [159] HINTERSTEIN, M.: *Mikrostrukturanalyse von Piezokeramiken mit Hilfe von Neutronen- und Synchrotronstrahlung*. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Diss., Oktober 2010
- [160] PRAMANICK, A. ; PREWITT, A. D. ; COTTRELL, M. A. ; LEE, W. ; STUDER, A. J. ; AN, K. ; HUBBARD, C. R. ; JONES, J. L.: In situ neutron diffraction studies of a commercial, soft lead zirconate titanate ceramic: Response to electric fields and mechanical stress. In: *APPLIED PHYSICS A - MATERIALS SCIENCE AND PROCESSING* 99 (2010), Nr. 3, S. 557 – 564
- [161] BAR-CHAIM, N. ; BRUNSTEIN, M. ; GRÜNBERG, J. ; SEIDMAN, A.: Electric field dependence of dielectric constant of PZT ferroelectrics ceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 45 (1974), Nr. 6, S. 2398 – 2405
- [162] GLAUM, J. ; GRANZOW, T. ; RÖDEL, J.: Evaluation of domain wall motion in bipolar fatigued lead-zirconate-titanate: A study on reversible and irreversible contributions. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 107 (2010), Nr. 10, S. 104119
- [163] ZHOU, D. Y. ; KAMLAH, M.: High-field dielectric and piezoelectric performance of soft lead zirconate titanate piezoceramics under combined electromechanical loading. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 96 (2004), Nr. 11, S. 6634 – 6641
- [164] SCHÄUFELE, A. B. ; HÄRDTL, K. H.: Ferroelastic properties of lead zirconate titanate ceramics. In: *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY* 79 (1996), Nr. 10, S. 2637 – 2640
-

-
- [165] CALDERON-MORENO, J. M. ; POPA, M.: Stress dependence of reversible and irreversible domain switching in PZT during cyclic loading. In: *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING A - STRUCTURAL MATERIALS PROPERTIES MICROSTRUCTURE AND PROCESSING* 336 (2002), Nr. 1 - 2, S. 124 – 128
- [166] GLAUM, J.: *Degradationsmechanismen in ferroelektrischen Massivkeramiken*. Darmstadt, Technische Universität Darmstadt, Diss., November 2010
- [167] SCHMIDT, N. A.: Coercive force and 90-degrees domain wall motion in ferroelectric PLZT ceramics with square hysteresis loops. In: *FERROELECTRICS* 31 (1981), Nr. 3 - 4, S. 105 – 111
- [168] LENTE, M. H. ; PICININ, A. ; RINO, J. P. ; EIRAS, J. A.: 90-degrees domain wall relaxation and frequency dependence of the coercive field in the ferroelectric switching process. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 95 (2004), Nr. 5, S. 2646 – 2653
- [169] ZHUKOV, S. ; GENENKO, Y. A. ; SEGGERN, H. von: Experimental and theoretical investigation on polarization reversal in unfatigued lead-zirconate-titanate ceramic. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 108 (2010), Nr. 1, S. 014106
- [170] KUNGL, H. ; HOFFMANN, M. J.: Method for the estimation of the total displacement of ferroelectric actuators under mixed thermal and electrical loading. In: *SENSORS AND ACTUATORS A - PHYSICAL* 144 (2008), Nr. 2, S. 328 – 336
- [171] ANTON, E. M. ; JO, W. ; DAMJANOVIC, D. ; RÖDEL, J.: Determination of depolarization temperature of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoceramics. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* submitted (2011)
- [172] WEBBER, K. G. ; AULBACH, E. ; KEY, T. ; MARSILIUS, M. ; GRANZOW, T. ; RÖDEL, J.: Temperature-dependent ferroelastic switching of soft lead zirconate titanate. In: *ACTA MATERIALIA* 57 (2009), Nr. 15, S. 4614 – 4623
- [173] NISHI, R. Y.: Effects of one-dimensional pressure on properties of several transducer ceramics. In: *JOURNAL OF THE ACOUSTICAL SOCIETY OF AMERICA* 40 (1966), Nr. 2, S. 486 – 495
- [174] KRÜGER, H. H. A.: Stress sensitivity of piezoelectric ceramics: Part 1. Sensitivity to compressive stress parallel to polar axis. In: *JOURNAL OF THE ACOUSTICAL SOCIETY OF AMERICA* 42 (1967), Nr. 3, S. 636 – 645
- [175] HAUN, M. J. ; FURMAN, E. ; JANG, S. J. ; CROSS, L. E.: Thermodynamic theory of the lead zirconate-titanate solid-solution system: 5. Theoretical calculations. In: *FERROELECTRICS* 99 (1989), Nr. 1, S. 63 – 86
- [176] FANG, D. N. ; LI, C. Q.: Nonlinear electric-mechanical behavior of a soft PZT-51 ferroelectric ceramic. In: *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* 34 (1999), Nr. 16, S. 4001 – 4010
- [177] ZHOU, D. Y. ; KAMLAH, M. ; MUNZ, D.: Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT. In: *JOURNAL OF THE EUROPEAN CERAMIC SOCIETY* 25 (2005), Nr. 4, S. 425 – 432
-

-
- [178] YIMNIRUN, R. ; WONGSAENMAI, S. ; WONGMANEERUNG, R. ; WONGDAMNERN, N. ; NGAMJARU-ROJANA, A. ; ANANTA, S. ; LAOSIRITAWORN, Y.: Stress- and temperature-dependent scaling behavior of dynamic hysteresis in soft PZT bulk ceramics. In: *PHYSICA SCRIPTA* T 129 (2007), S. 184 – 189
- [179] McLAUGHLIN, E. A. ; LIU, T. Q. ; LYNCH, C. S.: Relaxor ferroelectric PMN-32%PT crystals under stress, electric field and temperature loading: II-33-mode measurements. In: *ACTA MATERIALIA* 53 (2005), Nr. 14, S. 4001 – 4008
- [180] GRANZOW, T. ; LEIST, T. ; KOUNGA, A. B. ; AULBACH, E. ; RÖDEL, J.: Ferroelectric properties of lead zirconate titanate under radial load. In: *APPLIED PHYSICS LETTERS* 91 (2007), Nr. 14, S. 142904
- [181] TAN, X. ; FREDERICK, J. ; MA, C. ; AULBACH, E. ; MARSILIUS, M. ; HONG, W. ; GRANZOW, T. ; JO, W. ; RÖDEL, J.: Electric-field-induced antiferroelectric to ferroelectric phase transition in mechanically confined $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{(0.94)}\text{Ti}_{0.06}]_{\text{subscript}(0.98)}\text{O}_3$. In: *PHYSICAL REVIEW B* 81 (2010), Nr. 1, S. 014103
- [182] LEIST, T. ; WEBBER, K. G. ; JO, W. ; GRANZOW, T. ; AULBACH, E. ; SUFFNER, J. ; RÖDEL, J.: Domain switching energies: Mechanical versus electrical loading in La-doped bismuth ferrite-lead titanate. In: *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 109 (2011), Nr. 5, S. 054109

Erklärung zur Dissertation

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Alle Stellen, die aus Quellen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Diese Arbeit wurde in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Darmstadt, den 21. Juni 2011

Mie Marsilius

Danksagung

Mein Dank gilt an dieser Stelle allen, die mich bei dieser Arbeit unterstützt haben. Dabei sei zunächst Herrn Prof. J. Rödel gedankt dafür, dass er es mir ermöglicht hat innerhalb der Arbeitsgruppe NAW zu promovieren.

Ganz besonders möchte ich mich bei Torsten Granzow dafür bedanken, dass er mir die Arbeit an diesem Projekt überhaupt erst ermöglicht hat, mich in die Thematik eingeführt und entstandene Probleme stets mit mir gemeinsam erörtert und gelöst hat. Unsere Zusammenarbeit war immer freundschaftlich geprägt und hat viel zu meiner beruflichen und persönlichen Entwicklung beigetragen.

Emil Aulbach hat mir bei der Konstruktion der experimentellen Aufbauten geholfen und Kyle Webber stand mir stets mit guten Ideen, inspirierenden Diskussionen, aber auch bei der Durchführung meiner Experimente zur Seite. Vielen Dank Euch beiden dafür.

Ein wichtiger Dank geht nach Gainesville an die University of Florida. Jacob Jones und seine Arbeitsgruppe haben mir eine sehr erfolgreiche und interessante Zeit in den USA und Australien beschert. Außerdem möchte ich mich für die gute, produktive Kooperation und das Vertrauen auch außerhalb meiner Zeit im Ausland bedanken.

Xiaoli Tan hat mich mit seinem Enthusiasmus unglaublich motiviert und ich bin sehr dankbar für die stetig gepflegte, gute Kooperation.

Ich danke Ulrike Kunz, Ljuba Schmitt und Manuel Hinterstein, die nicht nur auf meinen Wunsch hin Untersuchungen an den von mir bearbeiten Materialien vorgenommen, sondern mir auch die Ergebnisse in allen Einzelheiten erklärt haben.

David Schrade danke ich für dafür, dass er mir das von ihm entwickelte Zustandsfeld-Modell zur Verfügung gestellt hat.

Vielen Dank auch an Michael Krämer und Philipp Herzog. Ihr habt es wirklich gut ertsanden mich zu entlasten.

Am meisten bedanke ich meiner Familie und im Besonderen meinem Mann, die mich in jeder Hinsicht unterstützt, mir Kraft geben und reges Interesse an meinem Fortkommen gezeigt haben.

Schließlich gilt mein Dank noch der gesamten Arbeitsgruppe NAW und meinen Freunden für die schöne und erfolgreiche Zeit während meiner Promotion.

Vielen Dank!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Margarete Mie Marsilius
Rektor-Gieles-Straße 21
63456 Hanau Klein-Auheim

Geburtsdatum und -ort: 01.05.1983 in Flörsheim am Main
Familienstand: verheiratet

Schulische Ausbildung und Studium

1988 - 1993	Eichgrundschule in Rüsselsheim
1993 - 2002	Max-Planck-Gymnasium in Rüsselsheim, Abschluss: Abitur (1,1)
2002 - 2007	Technische Universität Darmstadt, Physik-Studium, Vertiefungsrichtung: Festkörperphysik, Abschluss: Diplom (1,0),

Berufliche Erfahrungen

Jun. 2003 - Aug. 2003	ATLAS Material Testing Technology GmbH,
Jun. 2005 - Aug. 2005	Werksstudent

Auslandserfahrungen

Mär. 1998 - Apr. 1998	Solon High School, Ohio, USA Schüleraustausch
Mär. 2006 - Aug. 2006	University of Bristol, England Auslandssemester
Jan. 2010 - Apr. 2010	University of Florida, Gainesville, USA Forschungsaufenthalt

Publikations- und Konferenzverzeichnis

Publikationen

TAN, X. ; AULBACH, E. ; JO, W. ; GRANZOW, T. ; KLING, J. ; MARSILIUS, M. ; KLEEBE, H. J. ; RÖDEL, J.: Effect of uniaxial stress on ferroelectric behavior of $(\text{Bi}_{1/2}\text{Na}_{1/2})\text{TiO}_3$ -based lead-free piezoelectric ceramics. In: JOURNAL OF APPLIED PHYSICS 106 (2009), Nr. 4, S. 044107

WEBBER, K. G. ; AULBACH, E. ; KEY, T. ; MARSILIUS, M. ; GRANZOW, T. ; RÖDEL, J.: Temperature-dependent ferroelastic switching of soft lead zirconate titanate. In: ACTA MATERIALIA 57 (2009), Nr.15, S. 4614-4623

TAN, X. ; FREDERICK, J. ; MA, C. ; AULBACH, E. ; MARSILIUS, M. ; HONG, W. ; GRANZOW, T. ; JO, W. ; RÖDEL, J.: Electric-field-induced phase transition in mechanically confined antiferroelectric $\text{Pb}_{0.99}\text{Nb}_{0.02}[(\text{Zr}_{0.57}\text{Sn}_{0.43})_{0.94}\text{Ti}_{0.06}]_{0.98}\text{O}_3$. In: PHYSICAL REVIEW B 81 (2010), Nr. 1, S. 014103

MARSILIUS, M. ; WEBBER, K. G. ; AULBACH, E. ; GRANZOW, T.: Hard vs. soft PZT: Comparing temperature dependent ferroelastic behavior. In: JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY 93 (2010), Nr. 9, S. 2850-2856

MARSILIUS, M. ; GRANZOW, T. ; JONES, J. L.: Influence of electrical and mechanical poling history on domain orientation and piezoelectric properties of soft and hard PZT ceramics. In: SCIENCE AND TECHNOLOGY OF ADVANCED MATERIALS accepted for publication (2011)

MARSILIUS, M. ; GRANZOW, T. ; JONES, J. L.: Quantitative comparison between the degree of domain orientation and nonlinear properties of a PZT ceramic during electrical and mechanical loading. In: JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH 26 (2011), Nr. 9

Konferenzen

PIEZO 2009 - ELECTROCERAMICS FOR END-USERS IV (Zakopane, Polen): Influence of uniaxial stress on domain switching behavior of lead zirconate titanate (PZT)

DEUTSCHE PHYSIKERINNEN TAGUNG 2009 (Frankfurt a.M., Deutschland): Electric-field-induced phase transition in mechanically confined antiferroelectric PNZST

ELECTROCERAMICS XII (Trondheim, Norwegen): Temperature dependant ferroelastic / ferroelectric properties of soft and hard PZT

ELECTRONIC MATERIALS AND APPLICATIONS 2011 (Orlando, USA): Influencing domain structures of soft and hard PZT with electrical and mechanical load and temperature